أساسيات وتطبيقات مطيافية

الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

Ultraviolet and Visible Spectroscopy

تأليف

دكتور
محمد عبدالقادر محرم
أستاذ الأطياف

دكتورة
سميرة محمد حسن ربيع
أستاذ الأطياف

الكتـــــاب : أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
Ultraviolet and Visible Spectroscopy
المـــؤلـــف : أ.د. محمد عبد القادر محرم - أ.د. سميرة محمد ربيع
رقم الطبـعـة : الأولى
تاريخ الإصـدار : ١٤٢٤هـ - ٢٠٠٣م
حـقـوق الطبع : محفوظة للمؤلف
النـاشـــر : دار النشر للجامعات
رقـم الإيـداع : ٢٠٠٢/١٥٧١٢
الترقيم الدولى : ISBN: 977-316-094-7

دار النشر للجامعات - مصر
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
تليفون: ٤٥٠٢٨١٣ - تليفاكس: ٤٥٠٢٨١٢

أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

Ultraviolet and Visible Spectroscopy

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

يتناول هذا الكتاب – الثالث ضمن سلسلة "أساسيات وتطبيقات الأطياف الجزيئية" – أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وهكذا نكون قد قدمنا للقارئ العربي معلومات كاملة متكاملة عن أساسيات وتطبيقات الأطياف الضوئية – إلكترونية وتذبذبية – حيث من المعروف أنه لا توجد وسيلة تحليلية واحدة يمكن أن تعطينا صورة كاملة عن المركب الكيميائي. لكن كل طريقة تكمل الطرق الأخرى وتضيف لها.

وتتمثل أهمية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في تمكيننا من تحديد نوع المجموعات الكيميائية التي تمتص هذه الأشعة والتي يطلق عليها الكروموفور (مجموعة لونية)، وتقدير مقدار تبادل الروابط الزوجية في الجزيء، ومن ثم يمكن بالاستعانة ببعض القواعد المستخدمة في حساب الأطوال الموجية للمركبات، وأيضًا الطرق الطيفية الأخرى، التعرف على تركيب المركب.

كما أكدنا في الكتب السابقة – ومازلنا نؤكد في هذا الكتاب – أن هدفنا الرئيسي هو التبسيط والتحديث، وقد بذلنا جهدًا كبيرًا لتحقيق هذا الهدف. وحرصنا على اختيار الكلمات العربية البسيطة السهلة الواضحة المعنى للتعبير عن المصطلحات، وتبسيط وتوضيح المفاهيم العلمية. ولكي يصل الكتاب إلى المحتوى اللائق من الحداثة والعصرية راعينا أن يشتمل على العديد من الأفكار العلمية المبتكرة والمفاهيم الحديثة. لذا نأمل أن يكون هذا الكتاب ذا فائدة لطلاب الجامعات في الأقسام العلمية وعلى الأخص طلاب الدراسات العليا، المهندسين، الفيزيائيين، الكيميائيين، الجيولوجيين والصيادلة في قطاعات الإنتاج المختلفة، وكذلك الباحثين في الجامعات ومراكز ومعاهد البحوث، والعلماء في الاختصاصات الأخرى الذين لهم الرغبة في التعرف على مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية على النحو السريع، وكذلك للقراء غير الفنيين الذين يرغبون في فهم بعض الأمور المتعلقة بتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

تعتبر هذه المطيافية من أهم الوسائل واسعة الاستخدام في مجال التحاليل الكيميائية والبيولوجية. وقد تطورت هذه المطيافية في الوقت الحاضر بفضل استخدامات الحاسبات الإلكترونية وكواشف نظام الوصلة الثنائية الفوتونية الخطية في المطياف. وتستخدم هذه المطيافية في الصناعة، والمستشفيات، ومعامل البحوث.. إلخ. ونذكر على سبيل المثال مجالات التحاليل التالية: تحاليل الكيمياء الحيوية، فحوصات الإنزيمات، تحاليل الأدوية، فحوصات المناعة، تحاليل الفيتامينات، الكشف عن العناصر الشحيحة، هذا بالإضافة إلى التحاليل القديمة والتي مازالت تستخدم حتى الآن مثل اختبار الألوان وقياسها والتحاليل الفوتومترية.

تم وضع الكتاب في أربعة أبواب، يشمل الباب الأول المفاهيم النظرية الأساسية للمطيافية الإلكترونية للجزيئات، ويحتوي الباب الثاني على تطبيقات هذه المطيافية في التعرف على تركيب المواد العضوية وعلى القوانين المستخدمة في حساب الأطوال الموجية لهذه المركبات، ويعرض الباب الثالث وصفًا مفصلاً عن مطياف الأشعة فوق البنفسجية وعن طرق الانعكاس التي تستخدم في حالة العينات التي لا تنفذ الأشعة بالإضافة إلى وصف موجز عن الألياف البصرية التي تستخدم في حالة قياس العينات خارج المطياف. والباب الرابع والأخير يقدم شرحًا تفصيليًا عن طرق تحضير العينات والقياسات الكمية.

والله ولي التوفيق

المؤلفان

المحتويات

الباب الثالث: الأجهزة

الباب الرابع: الطرق التجريبية

المفاهيم النظرية الأساسية

Basic Theoretical Concepts

1:1 الأشعة الكهرومغناطيسية

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية، حسب الطول الموجي، (من الأقصر إلي الأطول) من أشعة جاما والأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء والموجات الميكرونية ثم موجات الراديو. والأشعة الكهرومغناطيسية ذات خاصية مزدوجة، الخاصية الموجية والخاصية الجسيمية. وقد فسر ماكسويل طبيعة الأشعة الكهرومغناطيسية على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة، طبقا لنظرية ماكسويل، عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين **E & B** على التوالي، كما في الشكل (**1**). ويبين جدول (**1**) طاقة المناطق المختلفة من الأشعة الكهرومغناطيسية. سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز **C** وتساوى

$$C = 2.997925 \times 10^{8}\ m/s$$

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة λ (وهى المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد υ (عدد الدورات في الثانية).

$$C = \lambda\, \upsilon \qquad (1.1)$$

في القرن التاسع عشر أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتين وبلانك وبوهر أنه في كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيلا من الجسيمات أو كمات **Quanta** (فوتونات) وتحسب طاقتها **E** من معادلة بوهر التالية

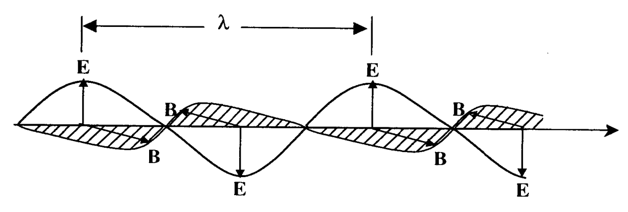
$$E = h\,\upsilon = \frac{h\,C}{\lambda}\ \text{Joule} \qquad (1.2)$$

حيث **h** ثابت بلانك = 6.626×10^{-34} جول ثانية

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنها بالجول.

$$E\left(\frac{Kcal}{mol}\right)=\frac{28.6}{\lambda\,(\mu)}=28.6\times\frac{1000}{\lambda}\,(nm)$$

$$E\left(\frac{KJ}{mol}\right)=\frac{119.7}{\lambda\,(\mu)}=119.7\times\frac{1000}{\lambda}\,(nm)$$



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تشترك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضا تشترك في ظاهرتي الانعكاس والانكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل التداخل والحيود والاستقطاب.

نظرًا لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة على أن طبيعة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقة عن الأخرى.

الأشعة فوق البنفسجية هي الجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية الواقع بين الأشعة السينية والأشعة المرئية وتغطى المنطقة بين الطول الموجي 4-400 نانومتر وتنقسم إلي المنطقة القريبة من 400-200 نانومتر وذلك لقربها من منطقة الضوء المرئي والمنطقة البعيدة من 200-4 نانومتر. ويمتص الهواء الأشعة فوق البنفسجية البعيدة بسبب الرطوبة وبسبب

الانتقال الإلكتروني للأكسجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو. لذلك تستوجب دراسة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة استخدام تفريغ الهواء للتخلص من الرطوبة، لذا يطلق على هذه المنطقة منطقة التفريغ **Vacuum** . كذلك يمتص الزجاج الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من **300** نانومتر، لهذا السبب يستخدم الكوارتز في بصريات أجهزة القياس وخلايا العينات عند استخدامها لدراسة المنطقة البعيدة، نتيجة لذلك يطلق على هذه المنطقة منطقة الكوارتز. والمنطقة المرئية تغطى جزءا صغيرا فقط من الأشعة الكهرومغناطيسية وتقع بين الطول الموجي من **380** إلي **800** نانومتر تقريبا كما هو موضح فى جدول **(2)**.

جدول (**1**): مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما	أشعة **X**	الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية	الأشعة تحت الحمراء	الموجات الميكرونية	الرنين الإلكتروني المغناطيسي **e.s.r.**	الرنين النووي المغناطيسي **n.m.r.**
إعادة ترتيب الجسيمات النووية	الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة	الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة	الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية	الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية	انعكاس غزل الإلكترون	انعكاس غزل النواة
10^{6}	10^{4} cm^{-1}	100	1	10^{-2}		العدد الموجى 10^{8}
10 nm	1 μ	100 μ	1 cm	100cm	10m الطول الموجي	100pm
$3x10^{16}$ Hz	$3x10^{14}$	$3x10^{12}$	$3x10^{10}$	$3x10^{8}$	$3x10^{6}$ التردد	$3x10^{18}$
10^{7}	joules/mole 10^{5}	10^{3}	10	10^{-1}	10^{3} الطاقة	10^{9}

جدول (2): الأطوال الموجية وترددات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الأشعة فوق البنفسجية			الأشعة المرئية		
UV التفريغ	UV البعيدة	UV القريبة	الأزرق	الأصفر	الأحمر

الطول الموجي nm	100	200	300	400	500	600	700	800

العدد الموجي cm^{-1}	100000	50000	30000	20000	16000	14000	12500

التردد (Hz)	$3x10^{15}$	10^{15}	6×10^{14}	$4\ x\ 10^{14}$

2:1 المطيافية الجزيئية Molecular Spectroscopy

تدرس المطيافية الجزيئية (للمستويات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية) التفاعل المتبادل بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمادة، ونظرية هذه المطيافية مبنية على فرضين لبوهر. تبعا لبوهر، يمكن أن تتواجد الجزيئات أو الذرات دون تغيير فى طاقاتها، (أي دون امتصاص أو انبعاث طاقة)، فقط في حالات معينة مستقرة. وطاقات هذه الحالات تأخذ قيما محددة فقط E_1، E_2،.... E_n وتعرف بنظام مستويات الطاقة.

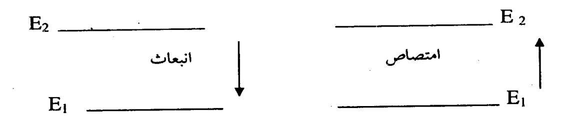
عندما تمتص أو تبعث الجزيئات أو الذرات جزءا من الطاقة ΔE فإنها تقفز من مستوى طاقة مستقر إلي مستوى آخر وتساوى الطاقة الممتصة أو المنبعثة $(h\,\upsilon)$ التغير ΔE في أنظمة الطاقة. إذ امتصاص أو انبعاث الطاقة يحدث فقط عندما تكون الطاقة الممتصة أو المنبعثة مساوية الفرق في الطاقة بين المستويين.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\,\upsilon = \frac{h\,C}{\lambda} \tag{1.3}$$

$$\upsilon = \frac{E_2 - E_1}{h} \tag{1.4}$$

حيث C سرعة الضوء
λ الطول الموجي
υ التردد
h ثابت بلانك ويساوى 6.626×10^{-34} جول ثانية

أي أن جميع الأطياف تنشأ نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة. وينشأ الطيف الجزيئى نتيجة التغير فى الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكمات محددة $h\,\upsilon$. إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة E_1 فيمكن إثارته إلي مستوى طاقة E_2 إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها $\Delta E/h$، يطلق على الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الامتصاص. أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة E_2 إلي مستوى طاقة أقل E_1 ، فإنه يبعث أشعة كهرومغناطيسية ترددها أيضا $\Delta E/h$ ويطلق على الطيف فى هذه الحالة طيف الانبعاث.



بالتعويض عن C , υ , h بقيمها العددية في المعادلة (1.3) نحصل على

$$\Delta E \approx \frac{120000}{\lambda} \approx 120000\ \upsilon^{-} \qquad (1.5)$$

حيث إن ΔE معرفة بالكيلوجول لكل جزيء و λ بالنانومتر، $1/\lambda = \upsilon^{-}\ (cm^{-1})$ هي العدد الموجي وفى علم الطيف يطلق عليها عادة التردد. توجد علاقة خطية بين العدد الموجي والطاقة الإشعاعية.

حيث $1\ cm^{-1}$ يكافئ

$$\begin{aligned} E &= [\,6.62 \times 10^{-27}(ergs)]\,[\,3 \times 10^{10}(cm/s)]\,[\,1(1/cm)] \\ &= 1.9 \times 10^{-16}(\,erg/molecule) \\ &= 1.99 \times 10^{-23}(\,joule/molecule) \\ &= 2.86(cal/mole) \\ &= 1.24 \times 10^{-4}(eV/molecule) \end{aligned}$$

فى التحويلات السابقة تستخدم العوامل التالية:

1(erg/molecule)	$= 2.39 \times 10^{-8}$(cal/molecule)
	$= 1 \times 10^{-7}$(joule/molecule)
	$= 6.2422 \times 10^{11}$(eV/molecule)
Avogadro's number, N_0	$= 6{,}025 \times 10^{23}$(1/mole)
1(cal)	= 4.185(joule)

يعد الطيف الجزيئي أكثر تعقيدا من الطيف الذرى وذلك لأنه علاوة على حركة الإلكترونات في المدارات حول النواة فإن الذرات في الجزيء تدور حول مركز الكتلة، كما تهتز النوى على طول المحور الواصل بين مراكزها. عندئذ يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للجزيء تبعا لتقريب بورن – أوبنهيمر Born–Oppenheimer approximation بمجموع الطاقات الإلكترونية Ee والاهتزازية Ev و الدورانية Er.

$$E = E_e + E_V + E_r \tag{1.6}$$

وقد أهملت الطاقة الانتقالية لصغرها.

كل من هذه الطاقات مكماة (Quantized) أي أن لكل منهما كمية محددة تتناسب مع التردد، وأدت النتائج النظرية والتجريبية إلي العلاقة التالية.

$$E_e : E_V : E_r = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \tag{1.7}$$

حيث m كتلة الإلكترون

M كتلة النواة

فمثلا بالنسبة لجزيء الهيدروجين ($M \approx 900m$)، المعادلة (1.7) تعطى

$$E_e : E_V : E_r = 1 : \frac{1}{30} : \frac{1}{900}$$

النتائج التجريبية لجزيء الهيدروجين هي:

$Ee \approx 10\ ev$, $Ev \approx 0.5\ ev$, $Er \approx 0.015\ ev$

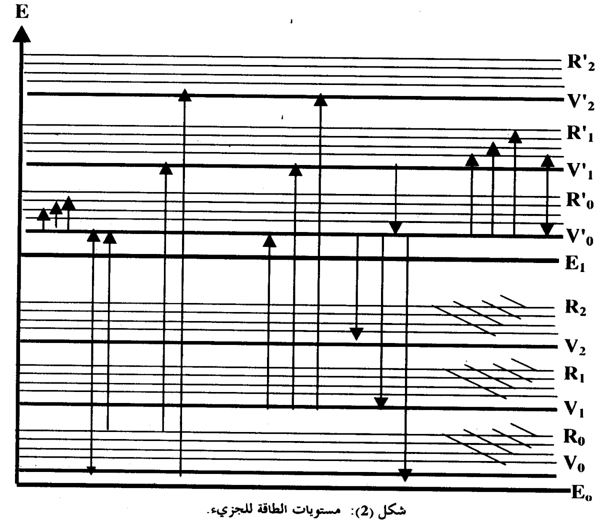
حيث إن

$Ee : Ev : Er = 1 : 1/20 : 1/700$

وتوجد فروق واضحة بين الطاقات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية

$$E_e \gg E_V \gg E_r \qquad (1.8)$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبيا فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة من $10\ cm^{-1}$ إلى $10^2\ cm^{-1}$. يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى ($10^2 cm^{-1}$ إلى $10^4\ cm^{-1}$) وهى منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من $10^4\ cm^{-1}$ إلي $10^5\ cm^{-1}$ حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و الأشعة تحت الحمراء البعيدة – الأشعة تحت الحمراء –الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (2) مستويات طاقة الجزيء.



شكل (2): مستويات الطاقة للجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.

3:1 مستويات الطاقة الدورانية Rotational Energy Levels

لتحديد حالات الطاقة المحتملة للدوار الصلد باستخدام نظرية الكم لابد من حل معادلة شرودنجر مع التعويض عن قيمة الكتلة m بالكتلة المختزلة μ وعن طاقة الوضع بالصفر حيث لا توجد طاقة وضع للحركة الدورانية باعتبار أن الدوار صلد تماما، ومعادلة شرودنجر التي تعبر عن ذلك هي :

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\ E\ \Psi = 0 \quad (1.9)$$

حيث : $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 =$ ثابت

الحلول وحيدة القيمة المحدودة والمستمرة توجد عند قيمة معينة E وهى :

$$E = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 I} \quad (1.10)$$

حيث J العدد الكمي الدوراني و I عزم القصور الذاتي للجزيء حول محور دورانه.

يتضح أن قانون الانتقاء للطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة هو :

$$\Delta J = \pm 1$$

من المعادلة (1.10) السابقة نجد أن $E_0 = 0$

$$E_1 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.11)$$

يكون تردد الخط الدوراني الأول بالهرتز هو:

$$\upsilon_r = \frac{2h}{8\pi^2 I}\ Hz \quad (1.12)$$

العدد الموجي له يساوى :

$$\bar{\upsilon}_r\ (cm^{-1}) = \frac{2h}{8\pi^2 Ic} = 2B \quad (1.13)$$

حيث

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (1.14)$$

و B تسمى ثابت الدوران.

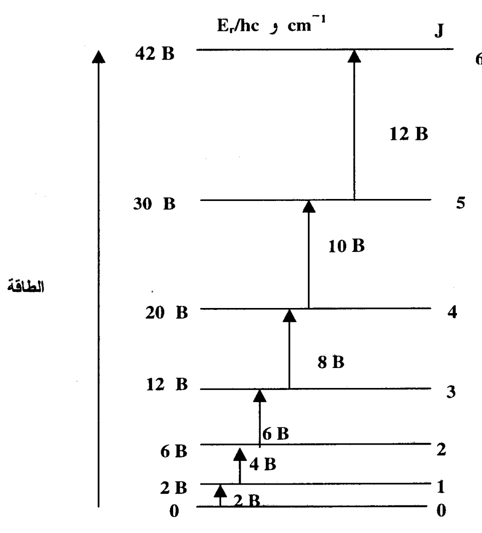
$$\frac{\Delta E}{h} = \upsilon\ Hz \quad \text{جول}$$

علما بأن:

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{hc} = \bar{\upsilon}\ cm^{-1}$$

باستمرارنا بنفس الطريقة للانتقالات الدورانية : $J = 1 \rightarrow J = 2 \rightarrow J = 3$.

نرى أن الطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية 2B , 4B , 6B ... الخ مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية يساوى 2B، كما هو موضح بالشكل (3) ويتناسب هذا الفاصل عكسيا مع عزم القصور الذاتي. على هذا يمكن قياس عزم القصور الذاتي من الطيف الدوراني الخالص وكذلك أبعاد الجزيء، وحيث إن عزم القصور الذاتي I يكون دائما كبيرا فإن الطيف الدوراني يظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR.



شكل (3): مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموحة بينها لجزيء ثنائي الذرة صلد.

4:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التذبذبية التوافقية. في هذه الحالة تختزل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته (μ) وإزاحته من موضع الاتزان تساوى التغير في المسافة بين النوى$(r - r_e)$. بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى V نحصل من معادلة شرودنجر التالية:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - v]\Psi = 0 \qquad (1.15)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم (الحركة التوافقية)

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - \frac{1}{2}Kx^2]\Psi = 0 \qquad (1.16)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير موجودة لكل قيم E ولكن توجد فقط للقيمة التالية :

$$E_V = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\ (v + \frac{1}{2}) = h\upsilon_0\ (v + \frac{1}{2}) \qquad (1.17)$$

h = ثابت بلانك

E= الطاقة بوحدات الجول

υ_0 = تردد الذبذبة الأساسية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة إلى الصفر و (0 ، 1 ، 2 ، 3 ، ....)

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدات cm^{-1} كالآتي:

$$\varepsilon_V = \frac{E_V}{hc} = \left(V + \frac{1}{2}\right)\overline{\upsilon}\ cm^{-1} \qquad (1.18)$$

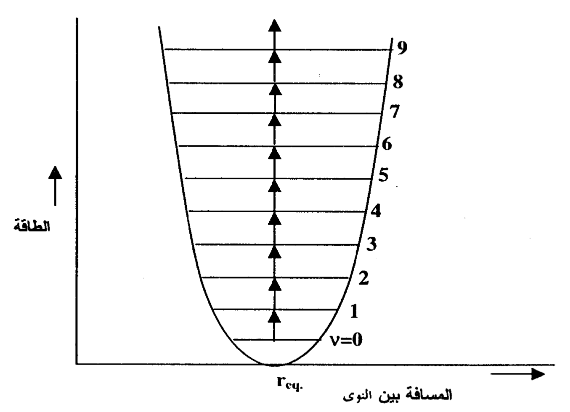
وعندما $v = 0$ فإن $E_o = \frac{1}{2} h\upsilon_o$

وعندما $v = 1$ فإن $E_1 = \frac{3}{2} h\upsilon_o$

وعندما $v = 2$ فإن $E_2 = \frac{5}{2} h\upsilon_o$

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو $\Delta V = \pm 1$ كما في الشكل (4).

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي υ_o وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل 10^2 أو 10^3. تتزاوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البندولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان بين $\upsilon_o \pm \upsilon_r$ يقعان بجوار υ_o.



شكل (4): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

5:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزيئات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزًا لاتوافقيًا، ولابد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونـــة لدرجـــــة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة × الإزاحة، $F = -kx$]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها إلى حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات والانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلا] ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. يمثل الشكل (5) منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفى حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل). وقد اشتق مورس تعبيرا رياضيا يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس **Morse Function** ويكتب على الصورة التالية:

$$E = D_{eq}\left[1 - \exp\left(a\left\{r_{eq} - r\right\}\right)\right]^2 \tag{1.19}$$

حيث a ثابت للجزيء وD_{eq} تمثل طاقة التفكك. وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقى والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)h\upsilon - \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 h\upsilon X_e \tag{1.20}$$

بوحدات cm^{-1}

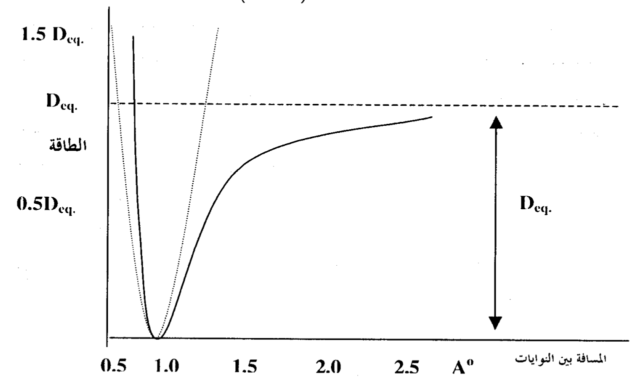
$$\varepsilon_v = \frac{E}{hC} = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\bar{\upsilon}_e - \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 \bar{\upsilon}_e X_e \tag{1.21}$$

حيث تمثل $\bar{\upsilon}_e$ تردد الاهتزاز (معبرا عنها بالأعداد الموجية)، X_e ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة والتي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح $\left(v+\frac{1}{2}\right)$ كما في المعادلة التالية:

$$E_v = \left(v+\tfrac{1}{2}\right)h\upsilon - \left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 h\upsilon X_e - \left(v+\tfrac{1}{2}\right)^3 h\upsilon X_e \qquad (1.22)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_V = \bar{\upsilon}_e\left[1 - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)\right]\left(v+\frac{1}{2}\right) \qquad (1.23)$$



شكل (5): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

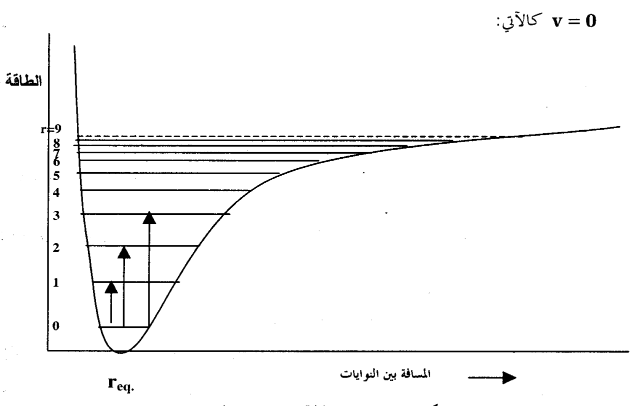
بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة :

$$\varepsilon_V = \frac{E_V}{hc} = \left(v+\frac{1}{2}\right)\bar{\upsilon} \qquad cm^{-1}$$

وهي نفس المعادلة رقم (1.18) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجول، نجد إنه يمكن كتابة:

$$\bar{\upsilon}\,osc = \bar{\upsilon}\,e\left[1 - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)\right] \qquad (1.24)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى v، لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى $v = 0$ كالآتي:



شكل (6) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\bar{\upsilon}_o = \bar{\upsilon}_e \left(1 - \tfrac{1}{2} X_e\right) cm^{-1}$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\varepsilon_o = \tfrac{1}{2} \bar{\upsilon}_e \left(1 - \tfrac{1}{2} X_e\right) cm^{-1}$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم أن قانون الانتقاء للمهتز التوافقي $\Delta v = \pm 1$ ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القانون (كما هو موضح بالشكل 6) يصبح :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية أي عند $v = 0$. يمكن

حساب عدد الجزيئات في المستوى v = 1 مقارنة بعددها في المستوى v = 0 من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \varepsilon hc}{KT}} \tag{1.25}$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود $10^3\ cm^{-1}$ وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(\frac{-6.63\times10^{-34}\times3\times10^{10}\times10^{3}}{1.38\times10^{-23}\times300}\right) = \exp(-4.8) \cong 0.008$$

أي أن تعداد المستوى v = 1 يساوى تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي v=0. يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى v = 1 فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من v = 0، ونعتبر أول ثلاث انتقالات تبدأ من v = 0

1- في حالة الانتقال $v = 1 \rightarrow v = 0$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \tag{1.26}$$

$$= \left[\left(1+\tfrac{1}{2}\right)\overline{\upsilon}_e - \left(1+\tfrac{1}{2}\right)^2 \overline{\upsilon}_e\, X_e\right]$$

$$-\{(0+\overline{\upsilon_e} - (0+\tfrac{1}{2})^2\overline{\upsilon_e}\, X_e\}]$$

$$= \overline{\upsilon}_e\,(1 - X_e)\ cm^{-1} \tag{1.27}$$

2- في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta\varepsilon_2 = 2\,\overline{\upsilon}_e\,(1 - 3X_e)\ cm^{-1} \tag{1.28}$$

3- في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 3$

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta \varepsilon_3 = 3\,\bar{\upsilon}_e\,(1-4X_e)\,cm^{-1} \tag{1.29}$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال $\Delta\varepsilon_1$ بالامتصاص الأساسي **Fundamental Absorption**، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات $\Delta\varepsilon_2$، $\Delta\varepsilon_3$ تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول **First Overtone** والتردد المضاعف الثاني **Second Overtone** على التوالي.

إن قيمة X_e تساوى تقريبا **0.01**، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاث $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2, \Delta\varepsilon_3$ تقع بالقرب من $\bar{\upsilon}_e, 2\bar{\upsilon}_e, 3\bar{\upsilon}_e$ على التوالي. ونأخذ مثالاً على ذلك طيف **HCl** الذي يعطى امتصاصا قويا عند **2866 cm^{-1}** وآخر ضعيفا عند **5668 cm^{-1}** وآخر أضعف عند **8347 cm^{-1}**. وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\bar{\upsilon}_e\,(1-2X_e) = 2886\ cm^{-1}$$

$$2\,\bar{\upsilon}_e\,(1-3X_e) = 5668\ cm^{-1}$$

$$3\,\bar{\upsilon}_e\,(1-4X_e) = 8347\ cm^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\bar{\upsilon}_e = 2990 \quad , \quad X_e = 0.0174\ cm^{-1}$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة **Hot Bands** التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v = 2 \quad ، \quad v = 2 \rightarrow v = 3$$

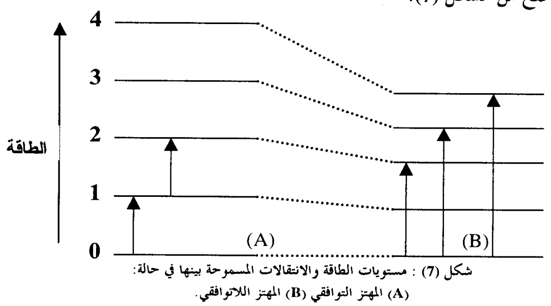
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كاف من الجزيئات في المستوى الاهتزازي v=1 وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاصا ضعيفا و الانتقال إلى v=2 يعطى بالعلاقة:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{V=2} - \varepsilon_{V=1} = \upsilon'_e(1-4X_e) \tag{1.30}$$

يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وتزداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة **Hot Bands**.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج المهمة مثل:

1- تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من الشكل (7).



شكل (7) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة:
(A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.

2- لا يتحقق قانون الانتقاء $\Delta v = \pm 1$ ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم ... $\pm 1, \pm 2, \pm 3$. ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (**Overtones**) أي عند الترددات $2\upsilon_1 , 3\upsilon_1$ نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

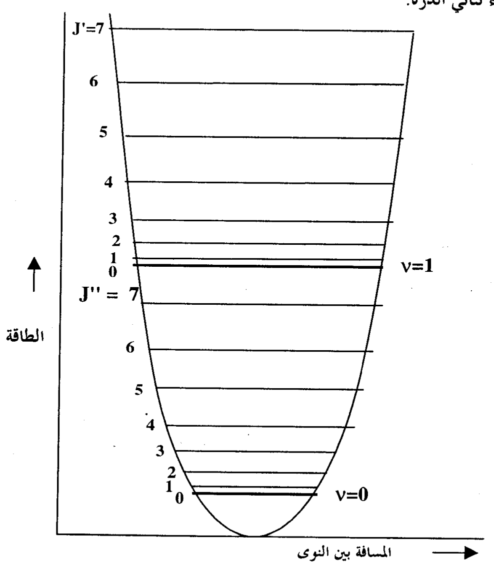
3- وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر $\upsilon_1 + \upsilon_2$ أو الفرق بينهما $\upsilon_2 - \upsilon_1$. ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة **Near IR** .

6:1 الطيف التذبذبي الدوراني للأشعة تحت الحمراء
Infrared Vibration - Rotation Spectra

يعبر عن تردد الأشرطة في الطيف التذبذبي الدوراني بالمعادلة التالية :

$$\upsilon_{vr} = \Delta [E_v + E_r] / h \qquad (1.31)$$

يمثل الشكل (8) مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.



شكل (8): مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.

تعطى الطاقة التذبذبية والدورانية الكلية للجزيء ثنائي الذرة (مع اعتبار أن الاهتزاز توافقي وأن الدوار صلد تماما) من المعادلة:

$$E_{vr} = (v + 1/2)\, h\upsilon_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J[J+1] \qquad (1.32)$$

إذا حدث انتقال بين مستويين ورمزنا لطاقة المستوى الأعلى منها E'_{vr} وللمستوى الأقل E''_{vr} نحصل على:

$$\Delta E_{vr} = E'_{vr} - E''_{vr}$$
$$= h\upsilon_0\, [\upsilon' - \upsilon''] + B_o h [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (1.33)$$

بالنسبة للأشرطة الأساسية $\upsilon' - \upsilon'' = 1$

إذا كانت

$$B_o = \frac{h}{8\pi^2 I} \qquad (1.34)$$

عندئذ

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + B_o h\, [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (1.35)$$

يجب الآن أن نأخذ في الاعتبار الأساليب المحتمل أن تتغير بها أعداد الكم الدورانية حسب قانون الانتقاء:

$\Delta J = 0 \quad$ or $\quad \pm 1$

أ- إذا كانت $J' - J'' = 1$

بالتعويض عن J'' في المعادلة السابقة نجد أن:

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + 2 B_o h\, J' \qquad (1.36)$$

حيث $J' = 1, 2, 3, \ldots$

ولا تساوى الصفر لأن ذلك يستلزم أن تكون J'' سالبة .

ب- إذا كانت $J' - J'' = -1$

بالتعويض عن J' نجد

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o - 2B_o h J'' \qquad (1.37)$$

حيث أن $J'' = 1, 2, 3, ...$

حـ- إذا كانت $J' - J'' = 0$

وهذا لا يحدث إلا في حالات خاصة ونادرة لأن - كما ذكرنا سابقا - وجود طيف تذبذبي خالص يكون نادرا.

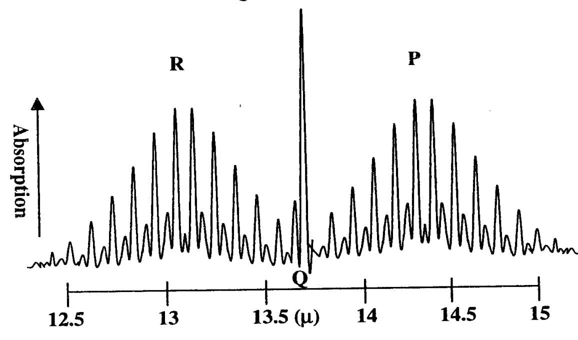
$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o \qquad (1.38)$$

بجمع المعادلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$\Delta E_{vr} = h\upsilon_o + \frac{2h^2 M}{8\pi^2 I} = h\upsilon_o + 2\,B_o h\,J \qquad (1.39)$$

M تحل محل $J''+1$ أو $J'+1$ ، حيث $J = 0, \pm1, \pm2, \pm3$

أ- إذا عوضنا عن $J = 0$، نحصل على انتقال تذبذبي غير مصاحب بأي تغير في عدد الكم الدوراني ويتكون خط مفرد قوى في منطقة الشريط التذبذبي الدوراني يطلق عليه خط الصفر أو الفرع Q كما هو موضح في الشكل (9).



شكل (9) : أفرع الأشرطة التذبذبية الدورانية.

ب- إذا أخذت J القيم الموجبة تتكون سلسله من الخطوط تفصلها مسافات متساوية تقع على جانب التردد الأعلى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط الموجب أو الفرع R.

ج- إذا أخذت J القيمة السالبة تتكون سلسلة من الخطوط تقع في جهة التردد الأدنى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط السالب أو الفرع P .

ويمكن استخدام المعادلات السابقة في حالة الجزيئات متعددة الذرات.

7:1 مستويات الطاقة الإلكترونية – التذبذبية
Electronic-Vibrational Energy Levels

سبق أن ذكرنا أن الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة تعطى، حسب تقريب بورن–أوبنهيمر **The Born-Oppenheimer Approximation**، من العلاقة التالية:

$$E_{mol} = E_e + E_v + E_r \quad \text{جول} \qquad (1.40)$$

وهذا يعنى أن الطاقات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية للجزيء لا تعتمد بعضها على البعض الآخر تماما. وسيظهر فيما بعد أن هذا التقريب ليس صحيحا لحد ما. ونحصل على التغير فى الطاقة الكلية للجزيء من العلاقة:

$$\Delta \varepsilon_{mol} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v + \Delta \varepsilon_r \qquad (1.41)$$

وإذا أهملنا الطاقة الدورانية حيث إنها صغيرة لدرجة تصبح فيها تغيرات الطاقة الدورانية مهملة عند النظر فى الانتقالات الإلكترونية. وبإهمال الطاقة الدورانية تصبح الطاقة للجزيء كما يلي:

$$E_{mol} = \Delta E_e + \Delta E_v \quad \text{جول} \qquad (1.42)$$

$$\Delta \varepsilon_{mol} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v \quad cm^{-1} \qquad (1.43)$$

وحيث إن الطاقة التذبذبية تعطى من المعادلة التالية:

$$\varepsilon_v = \left(v+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\upsilon}_e - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 \bar{\upsilon}_e \quad (1.44)$$

حيث $\bar{\upsilon}_e = 1/2\pi c\sqrt{k/u}$ و V عدد الكم التذبذبي يأخذ القيم 0، 1، 2، ....،
وعند التعويض عن ε_v نحصل على

$$\Delta\,\varepsilon_{mol} = \varepsilon_e + \bar{\upsilon}_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right) - X_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^2 \bar{\upsilon}_e\ cm^{-1} \quad (1.45)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\bar{\upsilon} = (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left[\left(v'+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\upsilon}_e - x'e\left(v'+\tfrac{1}{2}\right)^2 \bar{\upsilon}_e\right] - \left[\left(v''+\tfrac{1}{2}\right)\bar{\upsilon}_e - x''e\left(v''+\tfrac{1}{2}\right)^2 \bar{\upsilon}_e\right] \quad (1.46)$$

حيث $\bar{\upsilon}_e$ العدد الموجي لخط الطيف بمقلوب السنتيمتر.

وتعتبر المعادلة السابقة صحيحة فقط بالنسبة للانتقالات التذبذبية التي ليس لها طاقة دورا نية أي بالنسبة للانتقالات $J'' = 0$ إلى $J' = 0$

التغيرات فى عدد الكم التذبذبي V نتيجة للانتقالات الإلكترونية ليست محددة بقاعدة الانتقاء ويمكن أن تكون ΔV عددا صحيحا موجبا أو سالبا.

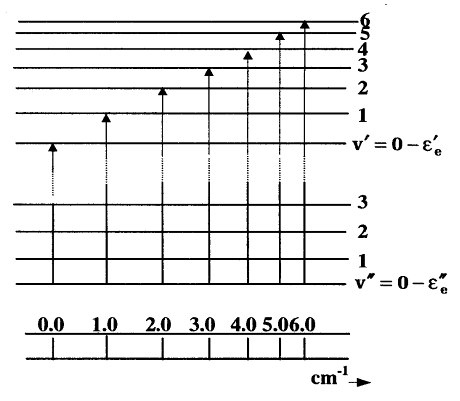
ففى حالة الانتقال $v' = 0$ و $v'' = 0$

$$\bar{\upsilon}_{00} = (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left(\tfrac{1}{2}\bar{\upsilon}_e - \tfrac{1}{4}X'e\,\bar{\upsilon}_e\right) - \left(\tfrac{1}{2}\bar{\upsilon}_e - \tfrac{1}{4}X''e\,\bar{\upsilon}_e\right) \quad (1.47)$$

حيث إن $\bar{\upsilon}$ أصبحت هنا $\bar{\upsilon}_{00}$ و $\bar{\upsilon}_{00}$ هي العدد الموجي للشريط (0,0) والذي يكون فى معظم الأحيان أكثر الأشرطة شدة. يوضح الشكل (10) التركيب التذبذبي للشريط المتكون خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضي $v'' = 0$ إلى المستويات الأعلى.

إذا حصلنا على عدد من الخطوط (ستة خطوط) فى الشريط فإننا نستطيع إيجاد قيم $X''e$, $\bar{\upsilon}_e$ و $X''e$, $\bar{\upsilon}_e$ والمسافات بين حالات الطاقة الإلكترونية $(\varepsilon'e - \varepsilon''e)$ وهكذا فإن دراستنا لطيف الشريط سيساعد ليس فقط فى حساب قيم تردد الذبذبات $\bar{\upsilon}_e$ وثابت اللاتوافق $X''e$ للحالة الإلكترونية المستقرة **Electronic ground state** وإنما أيضا لقيمها $(\bar{\upsilon}_e, X'e)$ فى الحالة الإلكترونية العليا (المثارة) **Electronic excited state** وتظهر أهمية هذه القيم عندما ندرك أن الحالة المثارة غير مستقرة ويظهر الجزيء فى هذه الحالة لفترة قصيرة جدا يصعب إجراء قياسات معها بالطرق الاعتيادية. وطيف الشريط يعطى معلومات غنية حول قوة الرابطة لهذه الحالات.

وكما هو معروف بأن الجزيئات تتضمن العديد من مستويات الإثارة الإلكترونية ولذا فإن الانتقالات إليها من الحالة المستقرة سيعطى طيفا يتضمن العديد من الأشرطة.



شكل (10) : التركيب التذبذبي للشريط الناتج خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضى ("v) إلى مستوى أعلى ('v).

8:1 مبدأ فرانك – كوندن

The Franck - Condon Principle

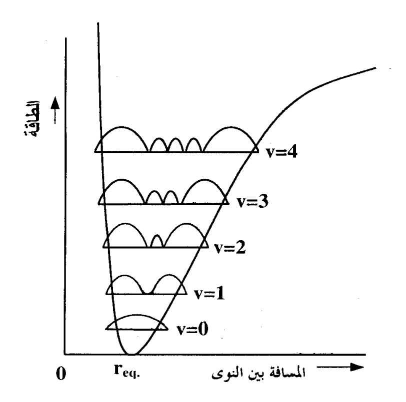
ينشأ طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية نتيجة إثارة إلكترونات الجزيئات، أي انتقال هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أدنى (أوطأ) إلى مستوى طاقة أعلى. وكثير من هذه الإلكترونات تثار بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية و بعضها يثار فقط بالأشعة في المنطقة فوق البنفسجية المفرغة. وإذا كانت الانتقالات بين مستويات الطاقة الإلكترونية فقط فإن الأطياف – فوق البنفسجية أو المرئية – للمركبات سوف تتكون من خطوط حادة أي أشرطة امتصاص ضيقة جدا. ولكن تظهر الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية كمنحنيات ملساء عريضة جدا وليست حادة. والسبب في ذلك أن أي تغير في الطاقة الإلكترونية يصاحبه تغير في مستويات الطاقة التذبذبية والدورانية.

تختلف الحالة المثارة في خواصها وتركيبها عن الحالة الأرضية، وهذا يعنى بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة وجود تغير في دالة الجهد E_r. فإن الإثارة تسبب زيادة أو نقصا في طاقة التفكك D ونقصا أو زيادة ،(كما هو شائع) في مسافة الاتزان بين النوى r_e وفى النهاية الحالة المثارة يمكن أن تؤدى إلى حالة غير مستقرة.

بالرغم من أن ميكانيكا الكم لا تضع قيودا على تغير أعداد الكم التذبذبية أثناء الانتقال الإلكتروني (وهذه النتيجة تخالف قاعدة الانتقاء $\Delta v = \pm 1$ التي تحكم الانتقالات التذبذبية داخل مستوى إلكتروني واحد)، فإن الخطوط التذبذبية الناتجة لا تظهر بنفس الشدة. في بعض الأطياف يكون الانتقال (0, 0) هو الأقوى وفى البعض الآخر تزداد الشدة لأقصى قيمة عند قيمة ما من v' ، بينما في البعض الآخر، يظهر عدد قليل من الخطوط الطيفية التذبذبية بقيم عالية v' يتبعه طيف مستمر.

يمكن صياغة المشكلة الأساسية في تحليل الطيف الإلكتروني الجزيئي كما يلي. نفرض أن الجزيء امتص كمًا من الطاقة $h\upsilon$ في الحالة الإلكترونية الأرضية و الحالة التذبذبية v'' . والسؤال هو هل سيظل الجزيء عند هذه الحالة التذبذبية بعد امتصاص هذا الكم من الطاقة؟ أو عند أي نقطة على منحنى الجهد نجده بأعلى احتمال؟، يجيب على هذا التساؤل مبدأ فرانك – كوندن الذي بنى على أساس الفرض بأن الانتقال الإلكتروني سريع جدا $\left(10^{-14} - 10^{-15} s\right)$ مقارنة بالانتقال التذبذبي $\left(10^{-12} - 10^{-13} s\right)$، أثناء هذا الزمن لا يحدث تغير في وضع أو سرعة النوى. بمعنى آخر تكون النوى ثابتة الوضع خلال الانتقال الإلكتروني وتظل المسافة بين النوى للجزيء المثار هي r_e ، كما لو أن الجزيء في الحالة الأرضية.

يبين منحنى مورس في الشكل (11) كيفية تغير طاقة الجزيء ثنائي الذرة مع المسافة البينية النووية . وهذا المنحنى يمثل الطاقة عندما تكون إحدى الذرتين ثابتة على المحور $r = 0$ والأخرى تهتز بين نهايات المنحنى. وطبقا لوجهة النظر الكلاسيكية تقضى الذرة المهتزة معظم وقتها على المنحنى عند نقطة رجوع الحركة، حيث إنها تتحرك ببطء أكبر عندها، و النظرية الكمية فى حين أنها تتفق مع وجهة النظر الكلاسيكية بالنسبة لأعداد الكم التذبذبية العالية، تظهر أنه عندما تكون $V = 0$ توجد الذرة على أكثر احتمال عند مركز حركتها أي عند المسافة البينية النووية للاتزان r_{eq}, عندما $V = 1, 2, 3$ تقترب المواقع الأكثر احتمالا باطراد **Steadily** من الأطراف حتى " قيم V العالية " تتحد النظريتان. هذا السلوك يظهر في الشكل (11) الذي يبين توزيع الاحتمال لكل حالة تذبذبية مقابل المسافة البينية النووية.



شكل (11): توزيع الاحتمال للجزيء ثنائي الذرة تبعا لنظرية الكم.

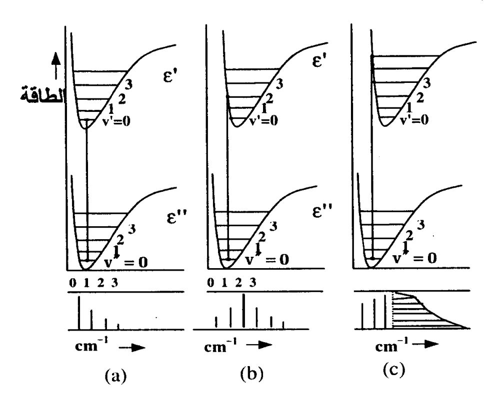
إذا انتقل الجزيء ثنائي الذرة من الحالة الإلكترونية الأدنى إلي الحالة الإلكترونية الأعلى و التي يكون فيها الجزيء المثار مستقرا بالنسبة للتفكك إلي ذراته فإن الحالة الأعلى يمكن تمثيلها بمنحنى مورس بنفس ملامح منحنى مورس للحالة الإلكترونية الأرضية، وقد يكون من المحتمل (وليس ضروريا) وجود اختلافات في الترددات التذبذبية، ومسافة الاتزان بين النوى، أو طاقة التفكك بين الحالتين. ويبين الشكل (12) ثلاثة احتمالات.

الحالة الأولى شكل (a):

مسافة الاتزان البينية النووية للحالة الإلكترونية الأعلى تساوى نفس المسافة للحالة الإلكترونية الأدنى أي أن النهاية الصغرى للمنحنى الأعلى تقع تقريبا فوق النهاية الصغرى للمنحنى الأوطأ.

وقد اقترح مبدأ فرانك -كوندن في هذه الحالة أن الانتقال يكون رأسيا حيث إن المسافة البينية النووية لم تتغير. فإذا افترضنا أن الجزيء يكون في البداية في الحالة الإلكترونية الأرضية $\varepsilon'' = 0$ والحالة التذبذبية $v'' = 0$ عندئذ سيكون الانتقال الأكثر

احتمالا هو الممثل بالخط الرأسي في الشكل وسيكون أقوى خط طيفي ناتج عن الحالة $v'' = 0$ هو (0, 0). على أي حال نقول إن احتمال إيجاد الذرة المهتزة يكون كبيرا عند مسافة الاتزان في الحالة $v = 0$ ، وتسمح (وإن كان قليلا) ببعض الفرصة للذرة أن تكون قريبة من أطراف حركتها التذبذبية.إذ يوجد بعض الفرص للانتقال ليبدأ من نهاية الحالة $v'' = 0$ و ينتهي في الحالات إلخ $v' = 1, 2 ...$. والخطوط (1, 0)، (2, 0) تقل شدتها بسرعة كما هو مبين.



شكل(12): مبدأ فرانك–كوندن. (a) المسافة النووية البينية متساوية فى الحالتين المثارة والأرضية.
(b) المسافة r_e للحالة المثارة أكبر قليلا من r_e للحالة الأرضية.
(c) المسافة r_e للحالة المثارة أكبر كثيرا من r_e للحالة الأرضية.

الحالة الثانية شكل(b):

تكون فيها المسافة البينية النووية للاتزان للحالة الإلكترونية المثارة أكبر قليلا من مثيلاتها في الحالة الإلكترونية الأرضية، في هذه الحالة يكون الانتقال الرأسي من المستوى $v'' = 0$ إلي المستوى الأعلى $v' = 2$ هو الأكثر احتمالا والانتقالات إلي مستويات أدنى

أو أعلى تكون أقل احتمالا. وعموما تعتمد الحالة العليا الأكثر احتمالا للوصول على الفرق بين المسافتين البينيتين عند وضع الاتزان للحالتين الأرضية والمثارة.

الحالة الثالثة شكل(c) :

فى الحالة الثالثة شكل(c) حيث تقع النهاية الصغرى لمنحنى الجهد للحالة المثارة عند مسافة بينية نووية للاتزان أكبر بكثير من تلك المسافة للمنحنى الأدنى. يلاحظ هنا أن مستوى الطاقة الذي يتم الانتقال إليه يمتلك قيمًا أعلى v' وزيادة على ذلك يمكن أن تحدث الانتقالات الآن إلى حالة يمتلك فيها الجزيء المثار طاقة أكثر من طاقة تفككه، من تلك الحالات سوف يتفكك الجزيء دون أي تذبذبات وبما أن الذرات الناتجة من التفكك يمكن أن تأخذ أي قيم من الطاقة الحركية فإن الانتقالات لا تكون مكماة not quantized وينتج طيف مستمر كما هو موضح فى الشكل (12).

9:1 طاقة التفكك Dissociation Energy

يمكن للجزيء في أي حالة إلكترونية له أن يتفكك إذا اكتسب طاقة تذبذبية كافية. هذه الطاقة اللازمة للتفكك (طاقة التفكك) تعتمد على الحالة الإلكترونية، وعلى النمط التذبذبي. في بعض الحالات الإلكترونية يكون الجزيء غير مستقر و يتفكك لحظيا إلي أجزاء ويمكن أن ينتج عن هذا التفكك أيونات ولكن غالبا ينتج شق غير مشحون.

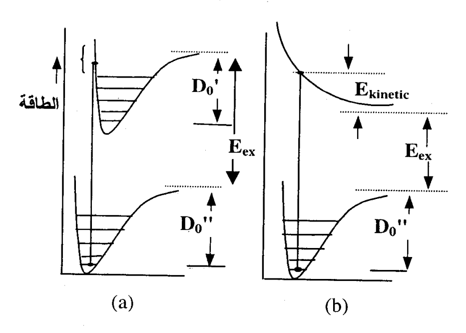
وإذا رجعنا إلي الحالة الثالثة الموضحة بالشكل c نجد أنها تمثل إحدى طرق تفكك الجزيء المثار إلكترونيا. والرمزان D'_0 , D''_0 يرمزان لطاقة التفكك للجزيء العادي والجزيء المثار من الحالة $\upsilon'' = 0$ فى كل حالة. نلاحظ أن طاقة التفكك الكلية للذرات الناتجة عن التفكك من المستوى الأعلى تزيد بكمية إضافية (يطلق عليها E_{ex})، كما هو موضح في الشكل (13)، عن طاقة نواتج التفكك من الحالة الأدنى. والطاقة E_{ex} هي طاقة إثارة ذرة واحدة (ونادرا ما تكون للذرتين) من ذرات التفكك. لقد ذكرنا أن الطيف في هذا النظام يتكون من بعض الانتقالات التذبذبية المكماة يتبعها الجزء المستمر (أو انتقالات غير مكماة) والذي يمثل التفكك. العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر يمثل الطاقة الكافية لحدوث التفكك تماما دون زيادة وهذا يعنى أن نواتج التفكك تنفصل وطاقة

حركتها صفر. من ذلك يكتب العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر والذي يرمز له بالرمز $\bar{\upsilon}_L$ على الصورة التالية:

$$\overline{\upsilon_L} = D_o'' + E_{ex} \quad cm^{-1} \tag{1.48}$$

ويمكن حساب قيمة طاقة التفكك D_o'' إذا عرفت طاقة الإثارة E_{ex}، ويمكن حساب هذه القيمة باستخدام طرق الطيف الذرى.

أما الحالة الثانية التي يحصل فيها التفكك فهي تنتج عندما يحصل الانتقال من مستويات الطاقة فى منحنى الجهد ذي النهاية المستقرة إلي مستويات الطاقة المثارة غير المستقرة (**Unstable exited state**) (إلي أي منحنى جهد عديم النهاية الصغرى) كما فى الشكل (13) حيث تكون طاقة التذبذب للجزيء فى المستوى الإلكتروني المثار عالية جدا بحيث تقترب المسافة البينية من اللانهاية خلال فترة التذبذب. وبذلك يتفكك الجزيء وينتج عن ذلك منطقة مستمرة من الطيف. أي أن جميع الانتقالات تؤدى إلي التفكك.



شكل(13) التفكك نتيجة للانتقال (a) إلي مستوى إلكتروني مستقر (b) إلي حالة مثارة مستمرة.

ويمكن حساب طاقة التفكك بواسطة الطرق الكيميائية الحرارية، إلا أن القيم المحسوبة بهذه الطريقة تختلف عن القيم المحسوبة بالطرق الطيفية وذلك لأن الأولى تحسب عند درجة حرارة $298\ K^o$ بينما تحسب الأخيرة عند $0\ K^o$ ويمكن تحويل إحداهما إلي الأخرى باستخدام بعض الفرضيات.

إن كثيرا من الأطياف الإلكترونية لا تظهر أطيافا مستمرة نهائيا بحيث إن المسافات البينية فى المستويات العليا والمنخفضة تكون بشكل يمكن إهمال الانتقالات القريبة من حد التفكك. ولكن على الرغم من ذلك فإنه يمكن اشتقاق تقدير لطاقة التفكك وذلك من ملاحظة تقارب الخطوط الطيفية.

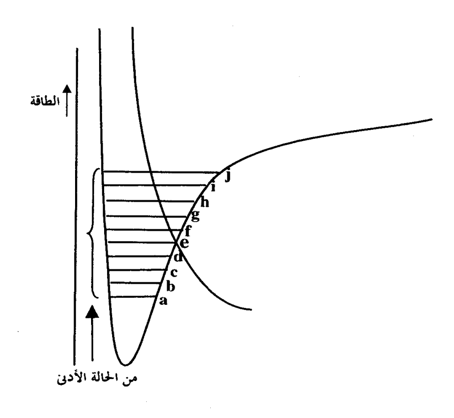
10:1 التفكك المبكر Predissociation

ينشأ التفكك المبكر عندما تتقاطع منحنيات مورس لحالتين مثارتين مختلفتين لجزيء معين كما هو موضح بالشكل (14). أحد الحالتين المثارتين يكون مستقرا حيث يوجد منخفض في منحنى الطاقة والآخر يكون غير مستقر فلا يوجد منخفض في منحنى الطاقة ويظهر في الشكل أيضا بعض المستويات التذبذبية.

ويمكن تلخيص بعض مميزات طيف التفكك المبكر كالتالي:

أ- يظهر فى الطيف منطقة امتصاص مستمرة.

ب- تظهر بعض الأشرطة بتراكيب غير متداخلة على جهتي الطيف باتجاه التردد الأعلى والتردد الأقل. أي أن طيف الامتصاص عبارة عن أشرطة تذبذب حادة عند ترددات منخفضة ثم منطقة مستمرة عند تردد متوسط ثم أشرطة حادة عند ترددات عالية تندمج (merging) إلي نوع آخر اعتيادي من طيف التفكك المستمر.



شكل(14): يبين حدوث التفكك المبكر أثناء الانتقالات إلي حالة عليا مستقرة متقاطعة بحالة مستمرة.

11:1 التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرة
Electronic Structure of Diatomic Molecule

1- نظرية المدار الجزيئى **Molecular Orbital Theory**

نظرية المدار الجزيئى تفترض مدارات تمتد حول، وتحتضن نواتين أو أكثر، ويمكن حساب شكل وطاقة هذه المدارات من معادلة شرودنجر بدلالة ثلاثة أعداد كمية. ونفس القواعد (الطاقة الأدنى أولا، إلكترونان على الأكثر لكل مدار "زوج"، الغزل المتوازي في مدارات الانحلال) التي تطبق فى حالة ملء المدارات الذرية تطبق فى حالة ملء المدارات الجزيئية.

تعتبر هذه القواعد بسيطة نسبيا للجزيئات ثنائية الذرة حيث إن المدارات الجزيئية تحتضن نواتين فقط. وسنبدأ بهذه الحالة.

2- أشكال بعض المدارات الجزيئية

Shapes of Some Molecular Orbitals

شكل المدار الجزيئي هو الحيز الذي بداخله يقضى الإلكترون المنتمى له 95% من الوقت. وحساب هذا الشكل بدقة من معادلة شرودنجر يستوجب حسابات ومعالجات معقدة للغاية. لكن يمكن الحصول على فكرة وصفية جيدة عن الشكل التقريبي له تأخذ فى الاعتبار أن المدارات الجزيئية تتكون من مجموع أو طرح المدارات الذرية للذرات المكونة للجزيء. وهذه الطريقة تسمى الجمع الخطى للمدارات الذرية Linear Combination of Atomic Orbitals [LCAO]. أي يمكن بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة أن نتصور تكوين مدارين جزيئيين مختلفي الدالات الموجية كما يلي:

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 + \Psi_2 \qquad (1.49)$$

أو

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 - \Psi_2$$

حيث Ψ_1 , Ψ_2 هما مدارات الذرتين

$\Psi_1 - \Psi_2$ تماثل $\Psi_2 - \Psi_1$

Ψ_{mo} تمثل احتمال وجود الإلكترون في مكان معين.

نأخذ كمثال جزيء الهيدروجين H_2، المدار الواضح لنا هو 1s لكل ذرة. وبالتالي فالمدار الجزيئى الناتج من الجمع الخطى للمدارين الذريين هو 1s ويبين الشكل (15) الوضع :

$$\Psi_{H2} = \Psi_{1S} + \Psi_{1S} \qquad (1.50)$$

و كما هو معروف فإن Ψ_{1S} تكون موجبة القيمة في أي مكان، لذا عند تراكب المدارين الذريين فإن قيمة Ψ_{H2} سوف تزداد. وهذا يفترض أن المدار الجزيئى في المعادلة السابقة بيضاوي بسيط، متناظر فى الشكل. ويعمل تركيز الشحنات الكهربائية بين النوى كنوع من الأسمنت لربط النوى معا، وهذا المدار يمثل تكوين رابطة بين الذرات، (ويسمى

مدار الرابطة) **Bonding orbital**، ويرمز له بالرمز $1s\sigma$ إذ أنه ناتج من مدارين **1s**.

ومن جهة أخرى، فإن الشكل يبين الوضع عندما:

$$\Psi_{H2} = \Psi_{1S} - \Psi_{1S} \quad \textbf{(1.51)}$$

موجب - موجب ← موجب　　سالب

Ψ_{1S}　Ψ_{1S}　Ψ_{mo}　$1s\sigma^*$

(b)

موجب + موجب ← موجب

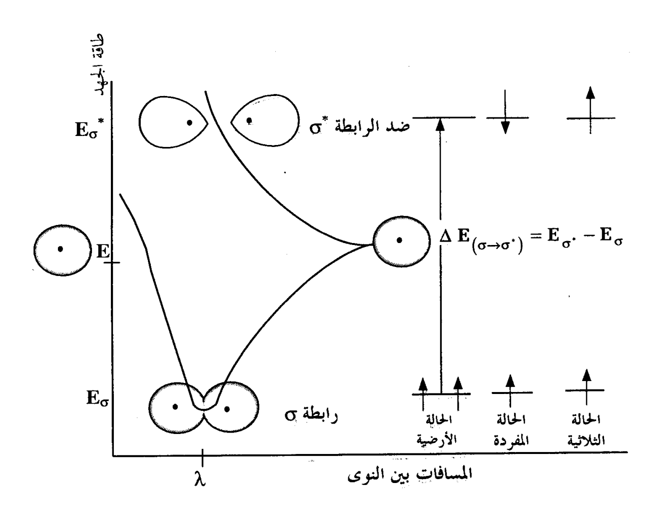
Ψ_{1S}　Ψ_{1S}　Ψ_{mo}　$1s\sigma$

(a)

شكل(15): يبين جزيء الهيدروجين.

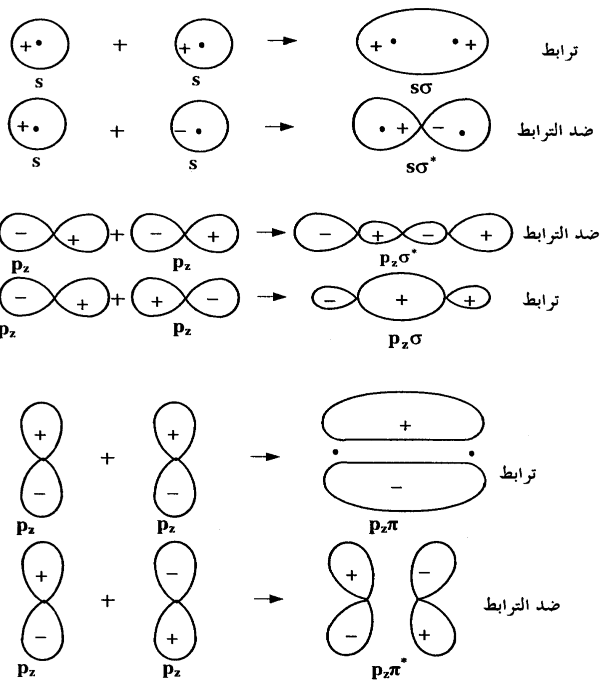
بما أن Ψ_{1S} تكون موجبة في كل مكان، عندما يتداخل أو يتراكب المداران المنفصلان Ψ_{1S} سوف يلاشى كل منهما الآخر أي أن Ψ_{mo} بين النوى سوف تكون صفرا، بينما تكون موجبة بالقرب من إحدى النواتين وسالبا بالقرب من الأخرى. وعلى أية حال شكل المدار الجزيئى يبين أن الشحنة الكهربائية تكون أكبر ما يمكن خارج النواتين، لذا يزداد التنافر النووي ويطلق على المدار مدار ضد الترابط **Antibonding orbital** وهكذا ينشأ مدار ذو طاقة أعلى من طاقة الذرتين المنفصلتين ويأخذ الرمز $1S\sigma^*$. أي أنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما فإن مداراتهما تتداخل فيما بينهما، وينشأ نتيجة لهذا التداخل حالتان: إما زيادة في كثافة احتمال وجود الإلكترون بين الذرتين، مكونا بذلك مدارا ترابطيا جزيئيا **Bonding molecular orbital** يرمز له بالرمز $1S\sigma$، أو نقصان في تركيز كثافة الإلكترون بين الذرتين، مؤديا إلي قوة تنافر بين الذرتين مكونا بذلك مدارا

جزيئيًا ضد الترابط **Antibonding molecular orbital** ويرمز له بالرمز $1S\sigma^*$.
ويبين الشكل (15) في الطرف الأيمن المنظر النهائي للمدارين ويظهران في تناظر أسطواني حول محور الرابطة وهذه الخاصية التي تجعلهما يوصفان مدارات σ. ونشير هنا إلي الخاصية الأخرى عن التناظر المدارى لجزيئات ذوات ذرتين نواهما متشابهتان **Homo nuclear diatomic molecules** عندئذ تمثل نقطة منتصف الرابطة بين النواتين مركز التناظر (التماثل) وتكون المدارات متناظرة حول خط الترابط. ويبين الشكل (16) تغير الطاقة مع المسافة البينية.



شكل(16): تغير الطاقة مع المسافة البينية النووية فى مدارات الرابطة وضد الرابطة.

يبين الشكل (17) السطوح الفاصلة **Boundary-surfaces** التي توضح تكوين المدارات الجزيئية σ و π من المدارات الذرية s و p، لجزيئات ذوات ذرتين نواتاهما متشابهتان **Homonuclear diatomic molecule**.



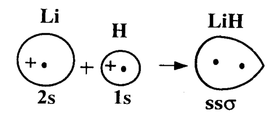
شكل (17) : السطوح الفاصلة توضح تكوين المدارات الجزيئية من المدارات الذرية S وP وفى جزيئات ثنائية الذرات متشابهة النوى. فى كل حالة يكون المحور Z على طول الخط الواصل بين النواتين. يمثل مستوى الورقة المستوى y x. المداران $P_y\pi$ و$P_y\pi^*$ يكافئان المدارين $P_z\pi$ و$P_z\pi^*$، إلا أنهما منحرفان بزاوية 90^o .

نلاحظ في الشكل أن المدارات تكون متناظرة حول خط الترابط على حين أن المدارات π تتغير إشاراتها بالدوران بزاوية 180^o حول خط الترابط. وبما أن فصوص Lobes المدارات p_z تكون على طول خط الترابط، لذلك فإن هذه المدارات تمثل مدارات σ الجزيئية. وكل من المدارين p_x و p_y يشكلان مدارات π الجزيئية.

الدوال الموجية Ψ_+ , Ψ_- تكتب عادة، طبقا لنظرية المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة ذات النوى المتشابهة (المتماثلة) Ψ_u , Ψ_g التدليل السفلي u,g اختصار للكلمات الألمانية gerade (زوجي)، ungerade (فردى) وتشير إلي الخواص التماثلية للدوال الموجية ويقال عن المدار أنه متماثل (Symmetrical) عندما لا تتغير إشارة الدالة الموجية عندما تتغير إشارة المحاور X،Y، Z إلي X-،Y-، Z-. أي عندما تنعكس أي نقطة على المدار عند النقطة الوسطية أو مركز التماثل، وعلى العكس يقال عن المدار أنه غير متماثل إذا تغيرت إشارة الدالة مع تغيرات إشارة المحاور X ، Y، Z. ويفضل عادة استخدام الرموز $1s\sigma$ ، $1s\sigma^*$ بدلا من الدالات Ψ_+ , Ψ_- للتدليل على مدارات الترابط وضد الترابط على التوالي. ولا تستخدم u , g فى حالة الجزيئات غير متجانسة النوى.

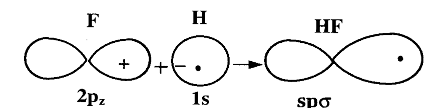
الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النوى Heteronuclear diatomic molecules تتألف أساسا من ذرات غير متشابهة، فتكون مداراتها على العموم مختلفة وعليه فالإلكترونات التساهمية فى هذه الجزيئات ليست مشتركة بنفس النسبة بين الذرتين. وأحسن وأبسط مثال على جزيئات ثنائية لذرة غير متجانسة النوى هي جزيئات LiH. المدار الاعتيادي لإلكترون ذرة الهيدروجين هو 1s، على حين مدارات إلكترونات ذرة الليثيوم هي $1s^2 2s$.وهذا يعنى أن لكل من الذرتين إلكترونا تساهميا واحدا، المدار 1s في ذرة الهيدروجين والمدار 2S فى ذرة الليثيوم يكونان مدار σ لجزئ LiH كما في الشكل (18). ففي كل من الذرتين تكون الشحنة الفعلية المؤثرة على الإلكترون التساهمي هي e+

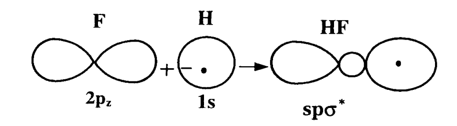
(فى ذرة الليثيوم تحجب الطبقة الداخلية فى المدار 1s، والمتألفة من إلكترونين (شحنة مقدارها 2e+ من مجموع شحنة النواة 3e+)، ولكن الإلكترون التساهمى يكون بالمعدل أبعد عن نواة الليثيوم بعدة مرات مما هو عليه عن نواة الهيدروجين (إن طاقات التأين تعكس هذا الفرق،حيث إن طاقة تأين ذرة **H** هي **13.6 ev**، على حين هذه الطاقة تساوى **5.4ev** لذرة **Li**) ولذا تكون الإلكترونات فى مدار الترابط σ فى جزىء **LiH** أكثر ميلا نحو نواة **H**. ومن هذا ينتج تجمع للشحنة السالبة قرب نواة الهيدروجين فى **LiH** ، الشكل (18) إذا كان هناك انعزال كامل للشحنة، كما هو الحال فى **NaCL** لأدى ذلك إلى أن جزىء **LiH** تكون من أيون Li^{+} وأيون H^{-} ونتيجتها تكون الرابطة أيونية بحتة. لكن الحقيقة أن الرابطة فى **LiH** هي جزئيا أيونية **Partially ionic**، حيث إن كلا من الإلكترونين التساهميين يقضى حوالي 8 0% من الوقت جوار النواة **H** و20% من الوقت جوار النواة **Li**. وعلى نقيض هذا هو حالة الكترونات الترابط فى الجزيئات ثنائية الذرة متجانسة النوى **Homonuclear molecule**مثل H_2, O_2، ففي هذه الحالة تقضى الإلكترونات 50% من الوقت بجوار كل من النواتين. إن الجزيئات التي روابطها ليست تساهمية بحتة ولا أيونية بحتة تدعى أحيانا تساهمية قطبية **Polar covalent**، حيث إن هذه الجزيئات تمتلك عزم ثنائي قطب كهربائي **Electric dipole moment**. إن قابلية الذرة لجذب إلكترون تساهمي تدعى بالقدرة السلبية **Electronegativity**، ففي جزيء **LiH**، على سبيل المثال، تكون ذرة **H** ذات قدرة سلبية أكبر من ذرة **Li**.



شكل(18): إلكترونا الترابط فى جزيء **LiH** يشغلان مدارا جزيئيا متكونا من مدار 1s لذرة الهيدروجين ومدار 2s لذرة **Li**.

فى الجزيئات غير متجانسة النوى Heteronuclear molecules يمكن أن تكون المدارات الذرية، التي نتصورها متحدة لتكون المدار الجزيئى، ذات صفات مختلفة بعضها عن بعض. مثال ذلك جزيء HF الذي فيه المدار 1S لذرة الهيدروجين يتحد مع المدار $2P_z$ لذرة الفلور. هناك احتمالان لهذا الاتحاد، -كما هو مبين فى الشكل (19)- إما تكوين مدار الترابط spσ أو مدار ضد الترابط $sp\sigma^*$، بما أن كلا من المدار 1s فى H والمدار $2P_z$ فى F يحتوى على إلكترون واحد -جدول(3)- فينتج أن المدار spσ فى HF يحتوى على إلكترونين. ولذلك يمكننا أن نتصور الذرتين فى الجزيء HF مشدود بعضهما إلي بعض بواسطة رابطة تساهمية واحدة. يبين الشكل (19) التركيب الإلكتروني للجزيء HF ويوضح الجدول (3) التركيب الذرى لعناصر السلسلة الأولى والثانية فى الجدول الدوري، توضح الأسهم اتجاه غزل الإلكترونات حيث، طبقا لقاعدة هوند Hund rule تحاول الإلكترونات فى نفس المدار الثانوي (أي لها نفس عدد الكم *l*) أن يكون وضعها بحيث يكون غزلها باتجاه واحد.





شكل (19) : روابط الترابط وضد الترابط في HF.

جدول(3): التركيب الذرى لعناصر السلسلة الأولى والثانية فى الجدول الدوري.

العناصر	العدد الذرى	التركيب الذرى	مواقع المدارات				
			1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
هيدروجين H	1	1s	↑				
هيليوم He	2	$1s^2$	↑↓				
ليثيوم Li	3	$1s^2\ 2s$	↑↓	↑			
بريليوم Be	4	$1s^2\ 2s^2$	↑↓	↑↓			
بورون B	5	$1s^2\ 2s^2\ 2p$	↑↓	↑↓	↑		
كربون C	6	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	↑↓	↑↓	↑	↑	
نيتروجين N	7	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
أكسجين O	8	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
فلورين F	9	$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
نيون Ne	10	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

12:1 المدارات الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة
Electronic orbitals for diatomic molecule

تحتاج الدوال الموجية الإلكترونية إلي أربعة أعداد كم هي n , l , m , s. عدد الكم الرئيسي n يأخذ قيما صحيحة من واحد إلي ما لانهاية ويحدد حجم وطاقة المدار الإلكتروني، عدد الكم المدارى l يأخذ أيضا أعدادا صحيحة ولكن تكون دائما أقل من n (إذا كانت n = 3 فإن $l = 0, 1, 2$)، ويحدد عدد الكم l شكل المدار، وأيضا كمية التحرك الزاوية للإلكترون حيث أنه يدور فى مداره حول النواة. وعدد الكم المغناطيسي m يأخذ قيما صحيحة تعتمد على l فمثلا إذا كان $l = 2$، يمكن أن تأخذ m القيم 0, +1, +2, -1, -2 وعدد قيم m يساوى $(2l+1)$. وأخيرا عدد الكم المغزلي s الذي يأخذ قيمة واحدة فقط $+\frac{1}{2}$ والذي يحدد كمية التحرك الزاوية المغزلية.

افترضت نظرية بوهر لذرة الهيدروجين أن الإلكترون يتحرك فى مدار دائري بسرعة زاوية ω والسرعة الزاوية كمية متجهة وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران عموديا على مستوى المدار وبسبب هذه السرعة الزاوية يكتسب الإلكترون كمية تحرك زاوية محددة وهى الكمية التي أعطيت – طبقا لنظرية بوهر – قيم مضاعفات صحيحة للمقدار $h/2\pi$، أي تساوى $l\,h/2\pi$ وكمية التحرك الزاوية كمية متجهة أيضا وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران. وإذا اخترت $h/2\pi$ كوحدة لكمية التحرك الزاوية فإن طول المتجه الذي يمثل كمية التحرك الزاوية يساوى l من هذه الوحدات. يجب أن نشير هنا إلي أن الميكانيكا الموجية أثبتت أن كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون تساوى:

$$\vec{l} = \sqrt{l(l+1)}\ h/2\pi \tag{1.52}$$

حيث l يأخذ القيم $0, 1, 2 \ldots n-1$ و l هو عدد الكم المدارى

$$\hbar = h/2\pi$$

فمثلا عندما $l = 2$ فإن

$$\vec{l} = \sqrt{6}\hbar$$

وكمية التحرك الزاوية فى اتجاه المحور Z تأخذ قيما محددة فقط $m_l\hbar$ وهى بالتالي مكماة Quantized. وبما أن $m_l\hbar$ تعتمد على l تكون

$$m_l = l, l-1, \ldots, 0, -l+1$$

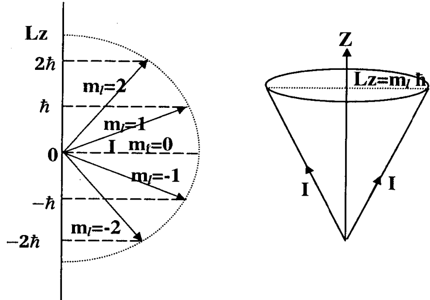
ويوجد بالتالي لكل l عدد من قيم m_l مقداره $2l+1$ فعندما $l = 2$ يوجد 5 قيم للعدد الكمي المغناطيسي m_l وهى

$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

وبالتالي فإن $\vec{l}$ لا تأخذ أي اتجاه فى الفضاء لكن يمكن أن تأخذ أحد اتجاهات خمسة فقط بحيث مركبتها باتجاه محور z تأخذ إحدى القيم التالية:

$$\vec{l} = 2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$$

كما فى الشكل (20). ويجب أن لا يفهم من هذا الشكل أن $\vec{l}$ يكون لها اتجاه محدد فى الفضاء لأن ذلك يعنى تحديد وجود الإلكترون فى مستوى عمودي على اتجاه $\vec{l}$ ولكن $\vec{l}$ تدور دورانا مخروطيا حول محور z ماسحا سطحا مخروطيا ولكن يبقى اتجاهها بالنسبة للمحور z بحيث يكون مسقطها على ذلك المحور مساويا دائما $m_l\hbar$ (كما فى الشكل 20) ولكن مسقطها باتجاه المحورين x و y يتغير مع الدوران وهذا ما ذكر سابقا من أن مركبة واحدة فقط من المركبات الثلاثة l_x، l_y، l_z تكون مكماة ويعود ذلك بالطبع إلى مبدأ اللايقين ولقد جرت العادة على اختيار المركبة I_z .



شكل(20): اتجاهات كمية التحرك الزاوية.

إن اتجاه المحور z هو اتجاه اختياري وتظهر أهمية تكميم المكان عند التأثير بمجال مغناطيسي حيث يشكل اتجاه المجال مرجعا عمليا مناسبا لتحديد اتجاه محور z.

يعطى عدد الكم المغزلي الإلكتروني بعلاقة مشابهة للعلاقة التي تعطى لكمية التحرك الزاوي $\vec{l}$ أي

$$S = \sqrt{s(s+1)}\ \hbar \qquad (1.53)$$

s عدد الكم المغزلي له قيمة واحدة هي $\left(\frac{1}{2}\right)$

$$S = \sqrt{3}/2\ \hbar$$

أما مركبة S فى اتجاه المحور Z

$$S_z = m_s \hbar$$

m_s عدد الكم المغناطيسي المغزلي ويكون عدد قيم m_s هو

$$2s + 1$$

أي يوجد قيمتان للعدد m_s هما $m_s = \pm\frac{1}{2}$.

يوجد حالتان لغزل الإلكترون هما

$$S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$$

كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون المنفرد هي حاصل الجمع المتجه لكميتي التحرك الزاوية المدارية وكمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون المنفرد. وتعين كمية التحرك الكلية بالمقدار $j\ h/2\pi$ حيث j عدد الكم لكمية الحركة الزاوية الكلية يساوى $j = l+s$.

ويعرف المتجه $\vec{J}$ الذي يمثل كمية التحرك الزاوية الكلية بالمعادلة

$$\vec{J} = \vec{l} + \vec{S}$$

وتكون مركبة هذه المعادلة فى اتجاه محور Z

$$J_l = L_z + S_z$$

وقياسا على كمية التحرك الزاوية المدارية أو المغزلية فإنه يمكن كتابة

$$J = \sqrt{j(j+1)}\ \hbar \qquad (1.54)$$

$$J_z = m_j \hbar$$

تعتمد قيمة العدد الكمي الكلى j على قيمة كل من l , s وتكون القيم الممكنة له هي:

$$l + s, l - s$$

وبما أن $s=\frac{1}{2}$ فيوجد للعدد الكمي الكلي j قيمتان هما $j=l+\frac{1}{2}$ عندما يكون لكل من $\vec{S}$ ، $\vec{l}$ نفس الاتجاه (متوازيان).

$j=l-\frac{1}{2}$ عندما يكون كل من $\vec{S}$ ، $\vec{l}$ متعاكسين فى الاتجاه.

أما عندما يكون $l=0$ (الحالة s) فتوجد قيمة واحدة هي $j=\frac{1}{2}$ (القيمة المطلقة فقط). ويوجد لكل من العدد الكمي j عدد مقداره $(2j+1)$ من قيم m_j تعطى بالعلاقة:

$$m_j=-j,-j+1,j-1,j$$

عند معالجة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، يخصص لكل إلكترون كمية تحرك زاوية مدارية $\vec{l}$ وكمية تحرك مدارية للغزل S بالإضافة إلي عدد الكم الأساسي n. وتكون كمية التحرك الزاوية المدارية الكلية للذرة والتي يرمز لها بالرمز L، هي حاصل الجمع المتجه لكميات التحرك الزاوية المدارية للإلكترونات المفردة. فمثلا فى حالة الذرة المحتوية على إلكترونين فى المدارات التي أعدادها الكمية الزاوية l_2 ، l_1 توصف المستويات الكمية بالقيم L والتي تحسب من:

$$L=l_1+l_2,\ l_1+l_2-1,\ l_1+l_2-2,\ldots,|l_1-l_2|$$

فإذا كان لدى هذا التشكيل إلكترونين P خارج الأغلفة الداخلية المغلقة، تكون قيم L الممكنة هي:

$$L=0,1,2$$

كما تستخدم الحروف d، p ، s لقيم عدد الكم للإلكترون المفرد $l=0,1,2$ على التوالي وتستخدم الحروف الكبيرة S ،P ،D لقيم عدد الكم $L=0,1,2$. فى المثال الحالي يرمز للمستويات التي تقابل $L=0,1,2$ بالحروف S ،P ،D على التوالي.

كذلك تتحد أعداد الكم المغزلية للإلكترون المفرد s_3 ، s_2 ، s_1 لتعطى عدد الكم المغزلي الكلى S. والقيم الممكنة لعدد الكم المغزلي الكلى هي:

$$S=s_1+s_2,\ s_1+s_2-1,\ldots,(s_1-s_2)$$

وفى حالة الإلكترونين الخارجيين

$S = s_1 + s_2$ و $(s_1 - s_2)$

حيث إن عدد الكم المغزلي له قيمة ثابتة $\frac{1}{2}$ فإن S تساوى 1 أو صفر وكما فى حالة الذرة ذات الإلكترون المفرد فإن محصلة كمية التحرك الزاوية للمستويات الإلكترونية للذرة تساوى $\sqrt{L(L+1)}\ h/2\pi$ وتساوى محصلة كمية التحرك المغزلية $\sqrt{S(S+1)}\ h/2\pi$.

عندما تتحد ذرتان لتكونا جزيئا ثنائي الذرة، فإن أعداد الكم لهذه الذرات يجب أن يرتبط بمجموعة جديدة من أعداد الكم التي تميز مستويات الطاقة الإلكترونية للجزيء. ففي الذرة الواحدة يزدوج كل من l_1، l_2، l_3 لاعطاء L وكذلك s_1, s_2, s_3 لتعطى محصلة عدد الكم المغزلي الإلكتروني s. لذا فإن محصلة كمية التحرك الزاوية المدارية فى ذرة واحدة هي $\sqrt{L(L+1)}\ h/2\pi$ ومحصلة كمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون هي $\sqrt{S(S+1)}\ h/2\pi$. وعندما تتحد ذرة معينة لها محصلة كمية تحرك زاوية مدارية $\sqrt{L_1(L_1+2)}\ h/2\pi$ ولها محصلة كمية تحرك زاوية مغزلية $\sqrt{S_1(S_1+2)}\ h/2\pi$ مع ذرة أخرى متميزة بـــ $\sqrt{L_2(L_2+1)}\ h/2\pi$ و $\sqrt{S_2(S_2+1)}\ h/2\pi$ فإن القيم الممكنة لـــ L،S للجزيء هي:

$$L = L_1 + L_2\ , L_1 + L_2 - 1 , \dots , | L_1 - L_2 |$$

$$S = S_1 + S_2\ , S_1 + S_2 - 1 , \dots , | S_1 - S_2 |$$

إلا أن الذرة تتميز عن الجزيء ثنائي الذرة بأن لها مجال قوة متماثلا كرويا. وفى الجزيء ثنائي الذرة هناك مجال كهربائي قوى على طول المحور البيني بسبب المجال الكهروستاتيكى للنواتين، ونتيجة لذلك فإن كمية التحرك الزاوية المدارية و كمية التحرك الزاوية المغزلية لن تتحدا فى هذا المجال الأسطواني المتماثل للقوة، والذي يحدث أن كلا من $\sqrt{L(L+1)}\ h/2\pi$ ، $\sqrt{S(S+1)}\ h/2\pi$. يتحرك حركة مخروطية حول محور الجزيء ويأخذ متجه محصلة كمية التحرك الزاوي المدارى $\sqrt{L(L+1)}\ h/2\pi$ مركبة ثابتة فى هذا الاتجاه.

يستخدم الرمز λ لتمييز عدد الكم لمركبة كمية التحرك الزاوية المدارية فى اتجاه محور الرابطة (لإلكترون مفرد) وتأخذ λ القيم 0، 1، 2 وتميز المدارات بالحروف σ, π, δ على التوالي. والمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالمقدار $\lambda h / 2\pi$.

أما فى حالة الجزيئات المحتوية على عدد من الإلكترونات يرمز للمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالرمز Λ ويصبح لدينا:

$$\Lambda = |\Sigma\lambda_i|$$

ملحوظة: Σ هنا تعنى الجمع

تميز المستويات بالحروف الكبيرة Σ , π , Δ لقيم $\Lambda =$ 0، 1، 2 على الترتيب.

إن القيم الحقيقية لـ Λ تعتبر مقياسا لعدد وحدات كمية التحرك الزاوية (بدلالة وحدات $h / 2\pi$) الناتجة من مسقط كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون على طول المحور البيني. إن Λ (التي تمثل الحالة الجزيئية) يمكنها أن تأخذ القيم:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4 ...$$

وتمثل هذه المستويات $\Sigma , \pi , \Delta , \varphi , \Gamma$ على التوالي.

أما فى حالة التصنيف المستخدم فى الذرات فإن

$$L = 0, 1, 2, 3, ... \quad \text{(الحالة الذرية)}$$

هذا يمثل المستويات S، P، D، F على التوالي.

نشير هنا إلي أن تأثير غزل الإلكترون لا يمكن إهماله وخصوصا عند محاولة تعريف المستوى الإلكتروني للجزيء بواسطة أعداد الكم، فإن عدد الكم المغزلي الكلي للإلكترون S يجب أن يؤخذ فى الاعتبار. إن كل إلكترون له غزل مقداره $\pm\frac{1}{2}$. ويأخذ عدد الكم المغزلي S القيم التالية:

$$S = S_1 + S_2 , S_1 + S_2 - 1, ..., | S_1 - S_2 |$$

إن قيمة S يمكن أن تكون عددا صحيحا أو كسرا وتعتمد على ما إذا كان العدد الكلى للإلكترونات فرديًا أو زوجيًا. فعندما تكون مركبة كمية التحرك الزاوية المدارية $\left(Lh/_{2\pi}\right)$ باتجاه المحور البيني لا تساوى صفرا فإن المستوى ليس Σ وبذلك يتكون مجال مغناطيسي داخلي (يعمل على طول محور المسافة البينية) وينتج هذا المجال بالحركة المدارية للإلكترونات. إن العزم المغناطيسي المرتبط بالغزل الإلكتروني يمكنه أن يتحد مع هذا المجال المغناطيسي الداخلي مسببا العزم المغناطيسي المغزلي حول المحور البيني، وتخضع قيم مركبات كمية التحرك الزاوية المغزلية حول هذا المحور لعدد كمي آخر وهو Σ والذي يأخذ القيم:

$$\Sigma = S , S-1, S-2, ..., -S$$

وكما هو الحال مع الذرات تكون التعددية **multiplicity** للحالة الجزيئية هي $2S+1$. حيث S هو عدد الكم المغزلي الكلى والذي يرمز له بالرمز Σ (ويجب التفريق بين عدد الكم هذا ورمز الحالة Σ عندما $\Lambda = 0$). وتكتب التعددية عادة على شكل رمز علوي على يسار الحالة الجزيئية $^{(2S+1)}\Lambda$ فمثلا $^{3}\Lambda$ تشير إلي أن $\Lambda = 2$ و$S = 1$ ف الحالتين φ , π تكتب كالتالي :

$^{3}\varphi , {}^{3}\pi$ إذا كان غزل الإلكترونين المنفردين δ ، π متوازيين $\left(S = \frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1\right)$ و$(2S+1=3)$ أو على الصورة $^{1}\varphi , {}^{1}\pi$ $(2S + 1 = 1)$ إذا كانا متعاكسين.

إن مركبة كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون باتجاه المسافة البينية يمكن الحصول عليها من جمع قيم Λ و Σ:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

حيث إن $\Omega\ h/2\pi$ هو كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون حول المحور البيني للجزيء. إن جمع Λ و Σ بهذه الطريقة يعطى Ω والتي يمكن مقارنتها بالقيم المماثلة ف حالة الذرات ف وجود مجال مغناطيسي قوى حيث إن:

$$J = L + S$$

يجب أن نشير هنا بأن Λ , Σ قد يكونا بنفس الاتجاه أو متعاكسين على طول المحور النووي فمثلا للحالة $^{3}\Pi$ يكون $\Lambda = 1$ و $\Sigma = 1$ وعندئذ تصبح Ω مساوية لـ 2

(إذا كان Λ , Σ بنفس الاتجاه) أو صفر (إذا كان متعاكسين). وعليه سنكتب قيمة Ω فى أسفل يمين رمز الحالة أي سيكون عندنا $^3\Pi_2$ و $^3\Pi_0$.

تظهر الرموز g (زوجي **gerade**) و u (فردى **ungerade**) فى الجزيئات المتناظرة النوى فقط أي عندما تكون الذرتان متطابقتين، ويشار إلي تغير الدالة الموجية الكلية للإلكترون بالإشارة (**u**) وعدم التغير بالإشارة (**g**).

مما نود ذكره هنا هو التدليل الإضافي المستخدم مع الحالات Σ والذي يعتمد على تماثل الجزيء.ففي الجزيئات ثنائية الذرة (متجانسة أو غير متجانسة النوى)، يدعى المستوى الذي يحتوى على المحور النووي البيني بمستوى التماثل **Plane of Symmetry**. وإذا بقيت الدالة الموجية للإلكترون على حالها من دون تغيير خلال عملية الانعكاس عند مستوى التماثل فيقال للدالة بألها متماثلة، أما إذا تغيرت إشارتها خلال عملية الانعكاس فيقال للدالة بألها مضادة للتماثل. وتميز الحالة الأولى بوضع علامة (+) على أعلى يمين رمز الحالة وللثانية بالعلامة (−).يظهر مما سبق أن قسطا كبيرا من المعلومات يحصل عليه من تسمية المستويات. ويعتبر هذا مفيدا بصورة خاصة عند تطبيق قواعد الانتقاء التالية:

1 - $\Delta \Lambda = 0 , \pm 1 , ...$

أي أن الانتقالات مثل $\pi \leftrightarrow \pi$ و $\pi \leftrightarrow \Sigma$ و $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ تعتبر مسموحة بينما $\Delta \leftrightarrow \Sigma$ غير مسموحة.

2 - $\Delta S = 0$

3 - $\Delta \Omega = 0 , \pm 1$

4 - كما أن هناك بعض التحديات حول تغيرات التماثل. فمثلا المستوى Σ^+ يمكن أن ينتقل إلي مستوى آخر Σ^+ أو إلي π وكذلك Σ^- يمكن أن ينتقل إلي Σ^- أو π. ويمكن أن نرمز للانتقالات كالآتي:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \ , \ \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- \ , \ \Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$$

$$g \leftrightarrow u \ , \ g \not\leftrightarrow g \ , \ u \not\leftrightarrow u$$

يظهر فى جدول (4) بعض الانتقالات الإلكترونية المسموحة للجزيئات الخفيفه ذات الذرتين كما يوضح جدول (5) بعض الرموز المستخدمة فى البنود السابقة.

جدول (4): الانتقالات الإلكترونية للجزيئات الخفيفة ذات الذرتين.

الشحنة النووية غير المتساوية	الشحنة النووية المتساوية
$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$
$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$	$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^-$
$\pi \leftrightarrow \Sigma^+$	$\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+ \quad , \quad \pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$
$\pi \leftrightarrow \Sigma^-$	$\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^- \quad , \quad \pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$
$\pi \leftrightarrow \pi$	$\pi_g \leftrightarrow \pi_u$
$\pi \leftrightarrow \Delta$	$\pi_g \leftrightarrow \Delta u \quad , \quad \pi_u \leftrightarrow \Delta g$
$\Delta \leftrightarrow \Delta$	$\Delta g \leftrightarrow \Delta u$

جدول (5): معنى الرموز المستخدمة في البنود السابقة:

	الحركة المدارية	الغزل
1- بالنسبة للذرات		
الإلكترون المفرد	**I= 0, 1, 2, 3** والرموز هي **s p d f**	**s**
مركبة عدد الكم المدارى للإلكترون المفرد	I_z	S_z
عدد الكم لعدة إلكترونات	**L = 0, 1, 2, 3** والرمز **F D P S**	**S**
ومركبة **L** في الاتجاه **Z**	L_z	S_z
2- بالنسبة للجزيئات		
عدد الكم للإلكترون المفرد	**I**	**s**
المركبة المحورية لإلكترون مفرد	$\lambda = 0 , 1 , 2$ والرموز هي σ , π , δ	σ
عدد الكم المدارى لعدة إلكترونات	**L**	**S**
المركبة المحورية لعدة إلكترونات	$\Lambda = 0 , 1 , 2$ والرموز هي Σ , π , Δ	Σ

إذا أخذنا جزيء الهيدروجين مثالا لنا، فهو يحتوى على إلكترونين (إلكترون واحد من كل ذرة) وفى كل حال يشغل كلا الإلكترونين نفس أوطأ مدار $(1S\,\sigma_g)$ ووفقا

لقاعدة باولى يعطيان حالة أحادية **Singlet state** وطالما أن الإلكترونين موجودان فى مدار من نوع σ لذا يقال لهما بأنهما إلكترونات σ وستكون المركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية لكل إلكترون صفرا وبالتالي فإن $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ و $\Lambda = 0$ وستكون لدينا الحالة Σ^1، وبإمكاننا الآن أن نعرف Ω كالآتي:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| = 0 + 0 = 0$$

(حيث للحالات الأحادية تكون S (أو Σ) صفرا)

مع ذلك لا يفضل وضع هذه القيمة فى أسفل يمين رمز الحالة هنا وبدلا من ذلك نحدد التماثل للمدار إذا كان من نوع g أو u. وفى هذا المثال رأينا كلا الإلكترونين فى نفس المدار ذي التماثل g وبالتالي فالحالة الكلية ستكون $^1\Sigma_g$.

تكون جميع الحالات فى هذا الحال متماثلة. ويمكن كتابة الحالة الأرضية لجزيء الهيدروجين كما يلي:

الحالة الأرضية $\quad (1S\,\sigma_g)^2 \,.\, {}^1\Sigma_g^+$

يوجد عدد كبير من الحالات الفردية المثارة وسنركز على البعض الأوطأ منها والتي فيها ارتفع إلكترون واحد فقط من الحالة الأرضية إلى مدار جزيئى أعلى أي إلي حالات أحادية مثارة. ونأخذ الحالات المثارة الثلاثة التالية:

$1s\,\sigma_g\,2P\,\pi_u \;,\; 1s\,\sigma_g\,2P\,\sigma_g \;,\; 1S\,\sigma_g\,2s\,\sigma_g$

نأخذ أولا $1s\,\sigma_g\,2s\,\sigma_g$: إن الإلكترونين الموجودين هنا من نوع إلكترونات σ وعندئذ:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

طالما أننا نعتبر الحالة الأحادية فقط فإن $s = 0$ أيضا. إضافة إلي ذلك نضع رمز التماثل g فى أسفل يمين رمز الحالة لكون المدارين 1s و 2s لهما تماثل g. ونضع العلامة (+) فى أعلى يمين رمز الحالة، وسيكون عندنا رمز الحالة الكلى:

$\left(1S\,\sigma_g\ 2S\,\sigma_g\right)\ {}^1\Sigma_g^+$

ثم نأخذ $1S\,\sigma_g\ 2P\,\sigma_g$: ومرة أخرى سيكون عندنا $^1\Sigma$ لأن الإلكترونين هما من نوع إلكترونات σ ولكن يوضع هنا الرمز u (أي أن عملية الانعكاس خلال مركز التماثل تكون غير متماثلة)، ونفهم كيف وضع الرمز u إذا فكرنا أن إلكترونا واحدا قد ارتفع من ذرة هيدروجين فى الحالة 1s المتماثلة والإلكترون الآخر من الحالة 2P غير متماثلة. وبذلك فإن الاتحاد المتماثل g مع غير المتماثل u سيعطى غير متماثل للحالة، وعموما فإن :

$$g \times g = g$$
$$u \times u = g$$
$$g \times u = u$$

وبالتالي سيكون رمز الحالة:

$$1s\,\sigma_g\ 2s\,\sigma_g :\ {}^1\Sigma_u^+$$

وفى الحالة الأخيرة $1s\,\sigma_g\ 2P\,\pi_u$ ، تكون Λ مساوية لواحد حيث إن أحد الإلكترونين فى حالة π ومرة أخرى، بما أن أحد الإلكترونين قد نشأ من مدار 2P لذا يجب أن نستخدم الرمز u فى أسفل يمين رمز الحالة ويكون رمز الحالة النهائي هو:

$$\left(1s\,\sigma_g\ 2P\,\pi_u\right)\ {}^1\Pi_u$$

· نأخذ جزيء الأكسجين كمثال آخر.

يوجد هنا إلكترونان في $2P\ \pi_g^*$ متوزعان بانفراد على المدارين $2P_x\ \pi_g^*$ و $2P_y\ \pi_g^*$ وإن كميتي التحرك الزاويين لهذين الإلكترونين يكونان متعاكسين وبالتالي فإن، $\Lambda = 0$ (حيث إن: $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0$) وسيكون رمز الحالة Σ. وطالما أن كلا الإلكترونين يمتلكان تماثل g وإن الإنعكاس خلال مستوى التماثل X Z يتسبب فى تغيير الإشارة وإضافة إلي ذلك فإن التعددية هنا هي: $2S + 1 = 3$ (حيث إن $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$) وعندئذ نكتب رمز الحالة النهائي بالشكل $^3\Sigma_g^-$:

قواعد الانتقاء التي تحكم الانتقالات الإلكترونية بين حالات الطاقة هي:

1- $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ وهذا يعنى أن الانتقالات $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ و $\Pi \leftrightarrow \Sigma$ و$\Pi \leftrightarrow \Pi$ على سبيل المثال تكون مسموحة فى حين الانتقال $\Delta \leftrightarrow \Sigma$ لا يكون مسموحا.

2- $\Delta S = 0$ (أي لا يكون هنا تغير فى الغزل).
فالانتقالات: حالة أحادية $\leftrightarrow$ حالة أحادية أو حالة ثلاثية $\leftrightarrow$ حالة ثلاثية تكون مسموحة أما الانتقال حالة أحادية $\leftrightarrow$ حالة ثلاثية لا يكون مسموحًا.

3- فى حالة الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك مركز تماثل تكون الانتقالات المحتملة من نوع $u \leftrightarrow g$ فى حين تكون غير محتملة للأنواع $g \leftrightarrow g$ و $u \leftrightarrow u$.

4- وحتى تكون الانتقالات بين حالات Σ محتملة ينبغي أن تكون بين $+ \leftrightarrow +$ و $- \leftrightarrow -$ ولكن ليس من نوع $- \not\leftrightarrow +$ وبالرموز نقول: $\Sigma^- \not\leftrightarrow \Sigma^+$ و$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ و $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$.

وعلى أي حال فالاستثناءات لهذه القواعد أمر مألوف وعلى الأخص مع الجزيئات الثقيلة.

13:1 الأطياف الإلكترونية للجزيئات متعددة الذرة
Electronic Spectra of Poly atomic Molecules

نعلم أن تردد ذبذبات مجموعة معينة من الذرات داخل الجزيء لا تتأثر كثيرا بطبيعة باقي الجزيء، كما أن بعض خواص الرابطة مثل الطول وطاقة التفكك، لا تعتمد على الذرات المحيطة فى الجزيء. ونظرا لأن جميع هذه الخواص تعتمد على التركيب الإلكتروني للرابطة فإننا وبشكل تقريبي يمكننا مناقشة التركيب وبالتالي الطيف لكل رابطة بشكل منفصل لحد ما عن بقية الجزيء. إن هذا التصور التقريبي يكون مقبولا مع جزيئات فيها المدارات الجزيئية متمركزة **localized** فى حين تصبح غير مقبولة مع المركبات الحاوية على روابط متحركة **Delocalized** على طول هيكل الجزيء.

هكذا وفقا لهذا التصور يكون الطيف الإلكتروني الكامل لجزيء عبارة عن مجموع الأطياف من كل رابطة، وبالتالي تكون النتيجة غاية في التعقيد، ومع ذلك يبقى هذا الطيف متضمنا على معلومات غنية عن الجزيء. فإذا صنفنا الأشرطة التابعة للرابطة فإننا سنعرف ترددها وطاقة تفكك تلك الرابطة.

أما ظهور التركيب الدوراني فى الطيف يساعدنا فى إيجاد عزم القصور الذاتي وبالتالي سنحصل على صورة عن أشكال وحجم الجزيئات. إن الحصول على مثل تلك المعلومات يكون ممكنا عند التعامل مع الجزيئات فى الحالة الغازية. ولكن عند استخدام السوائل النقية أو المحاليل فإن التركيب الدوراني الدقيق يكون غير واضح وقد يغطى عدم الوضوح هذا سلسلة الخطوط التذبذبية والنتيجة هي الحصول على طيف إلكتروني بأشرطة عريضة. ومع ذلك فإن موقع وشدة الامتصاص نتيجة للانتقال الإلكتروني يبقى مميزا للمجموعة الجزيئية الموجودة ضمن الجزيء.

14:1 التركيب الدوراني للأشرطة الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة

Rotational Structure of Electronic Bands of Diatomic Molecule

يلاحظ عند دراسة شريط إلكتروني بمطياف ذي قوة تفريق عالية، أن المركبة التذبذبية لا تتكون من خط واحد ولكنها تكون بالأحرى شريطا فرعيا له تفاصيل واضحة، وهذه التفاصيل سببها التغيرات فى الطاقة الدورانية المصاحبة للانتقال التذبذبي الإلكتروني.

لقد ذكرنا سابقا أن طاقات المستويات الدورانية للجزيء ثنائي الذرة تعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon_r = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) = B J (J+1) \text{ cm}^{-1} \qquad (1.55)$$

حيث $J = 0,1,2,3...$ و I هي عزم القصور الذاتي و B ثابت الدوران. وتساوى الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة طبقا لتقريب بورن – أو بنهايمر (مع إهمال طاقة الحركة الانتقالية):

$$\varepsilon_{mol} = \varepsilon_e + \varepsilon_v + BJ(J+1)\ cm^{-1} \tag{1.56}$$

والتغير فى الطاقة الكلية يساوى:

$$\Delta\varepsilon_{mol} = \Delta[\varepsilon_e + \varepsilon_v] + \Delta[BJ(J+1)]\ cm^{-1}$$

ويصبح العدد الموجي للخط الطيفي التابع لهذا التغير كالآتي:

$$\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}_{(v'-v'')} + \Delta[BJ(J+1)]\ cm^{-1} \tag{1.57}$$

حيث $\bar{\upsilon}_{(v'-v'')}$ تمثل العدد الموجي للانتقال الإلكتروني التذبذبي.

بالنسبة للانتقال الإلكتروني فإن مستويات الطاقة السفلي والعليا لها كمية تحرك زاوية مدارية تساوى $\Lambda.\ h/2\pi$ وعندما $\Lambda = 0$ أي فى المستوى Σ تكون قاعدة الانتقاء لعدد الكم الدوراني J هي $\Delta J = \pm 1$ فقط للانتقال $^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$ ولكن عندما $\Lambda \neq 0$ بالنسبة إلي أحد أو كلا المستويين الإلكترونيين (أي فى حالة كل الانتقالات الأخرى التي يكون فيها أحد المستويين الأعلى أو الأسفل أو كليهما يمتلك كمية تحرك زاوية مدارية حول محور الترابط) اللذين يتم الانتقال بينهما، فإن قاعدة الانتقاء تصبح.

$\Delta J = 0$ أو ± 1

وفى هذه الحالة الأخيرة فإن المستوى $J = 0$ لا يمكن أن يتم انتقالا إلى مستوى آخر $J = 0$ أي أن

$$J = 0 \not\leftrightarrow J = 0$$

لذلك فى حالة الانتقالات بين المستويات $^1\Sigma$، الفروع P، R فقط هي التي سوف تحدث، أما بالنسبة للانتقالات الأخرى سوف تظهر فروع Q أيضا بالإضافة إلي فروع P، R.

نتيجة لقاعدة الانتقاء $\Delta J = 0, \pm 1$ ينقسم الشريط إلي الأفرع P،Q،R والفرع Q لا يظهر للانتقال بين الحالتين Σ عندما تكون قاعدة الانتقاء $\Delta J = \pm 1$. وتعطى ترددات الخطوط الدورانية من العلاقات التالية:

1- الفرع P

$\Delta J = -1$ و $J'' = J' + 1$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\upsilon}_P = \bar{\upsilon}_{(v'-v'')} - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \ cm^{-1} \quad (1.58)$$

حيث $J' = 0,1,2,3, \ldots$

2- الفرع R

$J'' = J' + 1 \ , \ \Delta J = +1$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\upsilon}_R = \bar{\upsilon}_{(v'-v'')} + (B' + B'')(J'' + 1) + (B' - B'')(J'' + 1)^2 \ cm^{-1} \quad (1.59)$$

حيث $J'' = 0,1,2,3, \ldots$

المعادلتين يمكن جمعهما إلي

$$\bar{\upsilon}_{P,R} = \bar{\upsilon}_{(v'-v'')} + (B' + B'') m + (B' - B'') m^2 \ cm^{-1} \quad (1.60)$$

حيث $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

قيم m الموجبة تقابل الفرع R ($\Delta J = +1$) فى حين أن قيم m السالبة تقابل الفرع P ($\Delta J = -1$) مع ملاحظة أن قيمة m لا يمكن أن تكون صفرا.

3- الفرع Q

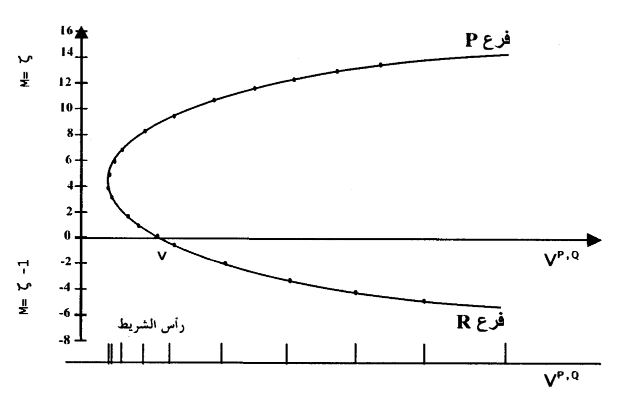
$J' = J'' , \Delta J = 0$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\upsilon}_Q = \bar{\upsilon}_{(v'-v'')} + (B' - B'') J'' + (B' - B'') J''^2 \ cm^{-1} \quad (1.61)$$

حيث $J'' = 1, 2, 3, \ldots$

وهنا $J'' = J' \neq 0$

والمعادلات السابقة والتي تعطى الأعداد الموجية للخطوط فى كل من الأفرع **R**، **Q**، **P** لها نفس الشكل والذي سبق الحصول عليه فى حالة الانتقالات التذبذبية- الدورانية وعلى عكس التغيرات التذبذبية- الدورانية والتي تكون خطية فى **J** أو التي لا تعتمد على **J** فإن صيغ التركيب الدوراني للأشرطة الإلكترونية تكون قطعًا مكافئًا مع **J**. ويعزى هذا إلي الحقيقة بأن الثوابت الدورانية **'B**، **"B** تكون على وجه العموم مختلفة بالنسبة للمستويين الأعلى والأوطأ. وتدعى العلاقة بين **J** وتردد الخطوط الدورانية **Fortrat diagram**. وأفضل مثال للقطع المكافئ للفورترات **Fortrat parabola** موضح بالشكل (**21**).



شكل (**21**) : قطع مكافئ فورترات للانتقال $\sigma \leftrightarrow \sigma$ فى جزيء ثنائي الذرة، (لا يوجد فرع **Q**). والطيف فى أسفل الشكل يوضح وضع رأس الشريط.

يلاحظ من الشكل أنه بسبب أن $B' \neq B''$ لا تكون الفواصل بين الخطوط متساوية. فى الشكل الموضح الخطوط تقترب من بعضها عند الترددات الأصغر (الطرف الأحمر **Red end**) للشريط وتكون ما يعرف برأس الشريط (**Band head**) عند التردد الأدنى، كلما اتجهنا إلي الترددات الأعلى تزداد الفواصل بين الخطوط، وتقل شدة الشريط

باطراد. وهذا ما يطلق عليه تناقص الشريط **Band Degradation**. فى حالات أخرى يمكن أن توجد رأس الشريط عند التردد الأعلى ويتناقص الشريط فى اتجاه الترددات الأدنى.

15:1 التفلور والتفسفر Fluorescence and Phosphorescence

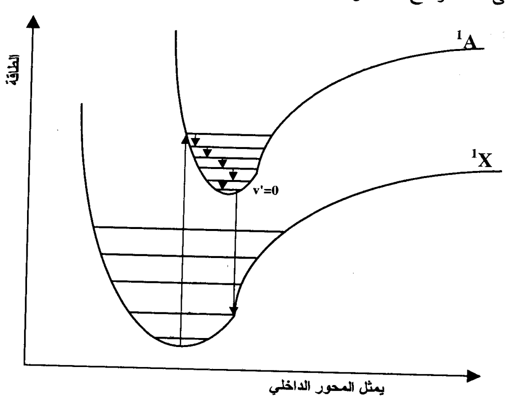
I– التفلور Fluorescence

يعتبر التفلور أكثر الطرق التحليلية انتشارا ضمن الإشعاع الضوئي (**Luminescence**) وقد لوحظ التفلور لأول مرة عام **1565**م واشتق اسمه من حقيقة أن معدن الفلورسبار **Fluorspar** يتوهج عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية. وينبغى فى كل أشكال الإشعاع الضوئي **Luminescence** رفع الجزيء إلي الحالة الإلكترونية المثارة قبل إنبعاث الإشعاع. ويتميز التفلور عن الأنواع الأخرى من الإشعاع الضوئي بالحقيقة أن الجزيء المثار يعود على الفور إلي الحالة الأرضية بعد الإثارة، والوقت الذي يستغرقه الجزيء فى حالة الإثارة يكون عادة فى حدود 10^{-8} ثانية وبالرغم أن عمر الحالة المثارة يبدو قصيرا جدا فهو فى الحقيقة طويل جدا مقارنة بالعمليات الأخرى على المستوى الجزيئى. وبعضها مبين بالجدول التالي.

زمن الانتقال بين المستويات الإلكترونية	10^{-15} ثانية
فترة التذبذب الجزيئى	10^{-14} ثانية
زمن فترة الدوران الجزيئى	10^{-11} ثانية
معدل زمن التصادمات للجزيء فى الحالة السائلة عند درجة حرارة الغرفة	10^{-12} ثانية

عندما يمتص الجزيء طاقة فى مدى الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه يثار إلي مستوى طاقة إلكترونى أعلى وقد يبعث هذه الأشعة ثانية بطول موجي أعلى أي بتردد أقل، وتعرف هذه الظاهرة بالتفلور وموضحة بالشكل (22). أولا تحدث انتقالات الامتصاص من الحالة الإلكترونية الأدنى إلي بعض المستويات التذبذبية فى الحالة الإلكترونية الأعلى، هذه الانتقالات الامتصاصية يحكمها مبدأ فرانك – كوندن. والانتقال الذي يبدأ

من المستوى التذبذبي الأدنى من الحالة الإلكترونية الأرضية (التي نطلق عليها الحالة المفردة Singlet State ونرمز لها بالرمز X^1) إلي مستوى تذبذبي مثار فى الحالة الإلكترونية الأعلى ^1A موضح بالشكل (22).



شكل(22): يوضح انتقالات التفلور (الانبعاث الفلورى).

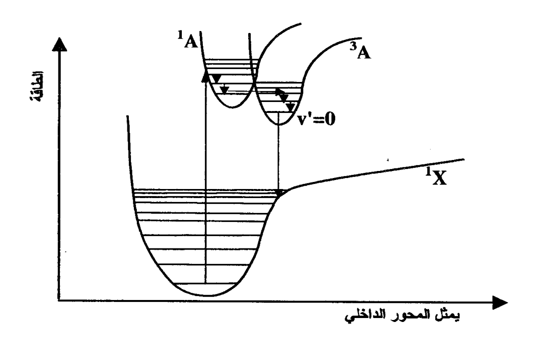
بعد أن يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية خلال التصادم مع جزيئات أخرى (انحلال حراري Thermal decay) تتحول الطاقة التذبذبية إلي طاقة حركة تظهر فى صورة حرارة فى العينة. هذا الانتقال بين مستويات الطاقة يدعى الانتقال غير الإشعاعي Radiationless Transfer . عندما يصل الجزيء المثار إلي أدنى مستوى تذبذبي من المستوى الإلكتروني المثار A^1 أي عندما $V' = 0$ يبعث إشعاع ويتحول إلي الحالة الأرضية ويدعى هذا الإشعاع المنبعث طيف التفلور Fluorescence ويكون عادة بتردد أقل (طاقة أقل) من تردد الامتصاص الأول. الزمن الذي يستغرقه الامتصاص الأول والعودة إلي الحالة الأرضية يكون صغيرا جدا فى حدود 10^{-8} ثانية. ظاهرة التفلور تتضمن انبعاثا تلقائيا بين حالتين إلكترونيتين لهما نفس التعددية **Multiplicity**.

II- التفسفر Phosphorescence

العملية التي تتضمن انبعاثًا تلقائيًا بين حالتين إلكترونيتين مختلفتي التعددية تعرف بالتفسفر Phosphorescence. وكما ذكرنا سابقا فإن التعددية تساوى 2S +1 حيث S غزل الإلكترون. تحتوى الجزيئات فى الحالة الأرضية على عدد من الإلكترونات، ويشغل كل زوج من الإلكترونات أحد المدارات، وعلى ذلك فإن الإلكترونات فى الجزيء – فى حالته الأرضية – تكون فى حالة ازدواج Pairing، بمعنى أن الحركة المغزلية Spin للإلكترون فى أحد المدارات تكون فى اتجاه مضاد للحركة المغزلية للإلكترون الآخر فى نفس المدار (تبعا لقاعدة باولى للاستبعاد)، ويطلق على الجزيء فى هذه الظروف: الجزيء فى الحالة الأرضية الفردية (^1X) Ground Singlet State.

يؤدى امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية إلي انتقال إلكترون إلي مدار أعلى فى الطاقة. وإذا كانت عملية الانتقال تتم، ومازالت الإلكترونات فى حالة ازدواج، يطلق على الجزيء المثار فى هذه الحالة الجزيء فى الحالة المثارة الفردية ^1A Excited Singlet State. أما إذا تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون المثار الذي يوجد فى المدار الأعلى فى الطاقة (نتيجة للتصادم بين الجزيئات) وأصبح اتجاه حركته المغزلية فى نفس الاتجاه للإلكترون الآخر، فيطلق على الجزيء المثار فى هذه الحالة الجزيء المثار فى الحالة الثلاثية ^3A Excited Triplet State. فمثلا دعنا نفترض أن جزيئا يعاني أولا انتقالا امتصاصيا من الحالة الأرضية المفردة X^1 إلي حالة مثارة مفردة A^1 كما فى التفلور، بعدئذ يحدث التحلل الحراري للطاقة التذبذبية عن طريق التصادم بجزيئات أخرى. نفترض الآن أن الحالة A^1 ازدوجت Coupled بحالة ثلاثية ^3A Triplet state لها طاقة مماثلة كما هو مبين بالشكل (23). بعدئذ، بدلا من أن يهبط الجزيء إلي السلم التذبذبي للحالة A^1 فإنه يعانى عبورا داخليا (Inter System Crossing)، هنا يغير الإلكترون المثار اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء من الحالة الفردية المثارة A^1 (انتقال غير إشعاعي) إلي الحالة الثلاثية A^3. بعد أن يتم العبور سوف يستمر التحلل الحراري داخل منحنى الجهد A^3 حتى يصل الجزيء أوطأ مستوى تذبذبي من الحالة ^3A . بعد ذلك ينتقل

الجزيء من ^3A إلى ^1X الحالة الأرضية (Singlet state)، وهنا يحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون، بانتقال إشعاعي يدعى الانبعاث الفسفوري. في الواقع، بالرغم من أن الانتقال من الحالة الثلاثية إلي الحالة الأرضية غير مسموح طيفيا، طبقا لقاعدة الانتقاء $\Delta S = 0$ ، فإن هذا قد يحدث ولكن ببطء أكثر عنه في حالة الانتقال الإلكتروني المسموح. والمواد المتفسفرة سوف تستمر في انبعاث الأشعة لعدة ثوان أو حتى دقائق، بعد انقطاع الضوء الساقط. الطيف الفسفوري يتكون من ترددات أقل من الترددات الممتصة. الأطوال الموجية للانبعاث الفسفوري تكون أطول من الأطوال الموجية للانبعاث الفلوري والسبب في ذلك هو أن طاقة الانتقال الفسفوري أقل من طاقة الانتقال الفلورى. ويستغرق التفسفر فترة أطول من التفلور حيث إنه بعد قطع الأشعة الساقطة تنخفض شدة التفلور إلي الصفر بسرعة كبيرة (في حدود 10^{-8} ثانية). بينما يستمر الإشعاع الفسفوري لفترة أطول ، أحيانا في مدى ثوان، أو حتى دقائق وهذا يمكننا من ملاحظة التفسفر دون تداخل مع التفلور بطريقة تعرف بالتحليل الزمني.



شكل (23) : انتقالات التفسفر (الانبعاث الفوسفورى).

16:1 الانتقال غير الإشعاعي للطاقة

Radiationless Transfer of Energy

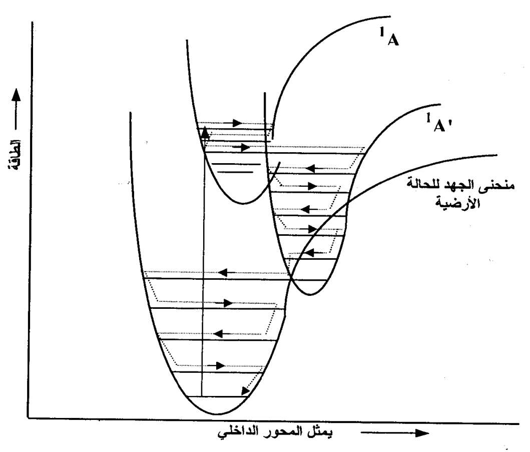
إذا لم يتفلور الجزيء الذي يمتص الأشعة فلابد له أن يفقد طاقته ببعض الطرق الأخرى لكي يعود إلي الحالة الأرضية. فى بعض الحالات، قد يتحلل الجزيء لأن طاقته التي يكتسبها من فوتونات الأشعة فوق البنفسجية تساوى طاقة تفكك الروابط الكيميائية. وعلى أي حال يمكن أن يفقد الجزيء الطاقة التي يمتصها ويعود إلي حالته الأرضية بطرق أخرى دون انبعاث إشعاع، ويطلق على هذه العمليات التحول غير الإشعاعي للطاقة. ويمكن أن يحدث التحول غير الإشعاعي للطاقة بالطرق التالية:

1- الاسترخاء التذبذبي **Vibrational Relaxation**

الإثارة الإلكترونية للجزيء قد تؤدى إلي رفعه إلي أحد مستويات الطاقة التذبذبية للحالة الإلكترونية المثارة، وغالبا ما يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية حتى يصل إلي مستوى تذبذبي أوطأ للحالة الإلكترونية المثارة. ويطلق على هذه العملية الاسترخاء التذبذبي. وتفقد الطاقة التذبذبية الزائدة عن طريق التصادم مع الجزيئات المحيطة.

2- التحول الداخلي **Internal Conversion**

هو عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين مستويات إلكترونية لها نفس التعددية (مثلا فردية - فردية). بمجرد استرخاء الجزيء المثار إلكترونيا إلي مستوى الطاقة التذبذبي الأدنى للحالة المثارة إلكترونيا، فإنه يفقد طاقة الإثارة الإلكترونية برجوعه إلي الحالة الأرضية، وقد يتم ذلك بالاستمرار فى فقد الطاقة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية. ويسلك الجزيء هذا الطريق إذا كان هناك تقاطع **Crossing** بين منحنى الجهد للحالة المثارة إلكترونيا ومنحنى الجهد للحالة الإلكترونية الأرضية للجزيء. وهذا يضع الجزيء فى مستوى تذبذبي مرتفع جدا من الحالة الإلكترونية الأرضية والتي منها ينخفض الجزيء بسرعة إلي الحالة الأرضية بالاسترخاء التذبذبي كما في الشكل (24). وهذه العملية معقدة جدا والتفاصيل لا نحتاج إليها فى هذا المكان، وأهم نقطة هو أن ندرك أن الجزيء فى النهاية ينتهي فى الحالة الأرضية الإلكترونية والتذبذبية.



شكل (24) : التحول الداخلي.

3- العبور الداخلي Intersystem Crossing

عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين حالتين مختلفتين فى التعددية (فردية – ثلاثية) فى هذه الطريقة يفقد الجزيء طاقة الإثارة أيضا فى صورة حرارة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية، ولكن فى نفس الوقت فإن الإلكترون المثار يغير اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء أولا من الحالة الفردية المثارة ^{1}A إلي الحالة الثلاثية المثارة ^{3}A، حيث ينتقل الجزيء بعد ذلك من ^{3}A إلي ^{1}X. ويحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية بواسطة الذرات الثقيلة أو الأيونات البارامغناطيسية **Paramagnetic Ion** سواء المرتبطة فى الجزيء أو الموجودة فى الوسط المحيط.

4- عمليات الخمود Quenching Processes

يمكن أن ينخفض إشعاع التفلور أو التفسفر أو يختفي تماما بسبب إنخفاض تعداد الجزيئات فى الحالة المثارة والمسئولة عن الإشعاع عند تكوين مركبات معقدة ضعيفة مع

بعض الوحدات الكيميائية الأخرى الموجودة فى المحلول. ويطلق على هذه الظاهرة الخمود **Quenching**. ويعتقد أن عملية الخمود ترجع الى عملية الانتقال الإلكتروني العكسية بين الوحدات المختلفة المكونة للمركب المعقد.

17:1 النشاط الضوئي Optical Activity

النشاط الضوئي لمركب هو قدرته على تدوير مستوى الاستقطاب **Plane of Polarization**، فقد وجد أنه عند مرور ضوء مستقطب استقطابا استوائيا (أي فى مستوى واحد) فى مادة فعالة ضوئيا (بلورة مثل الكوارتز أو سوائل) فإنه يحدث دوران لمستوى الاستقطاب، وتسمى ظاهرة دوران مستوى الاستقطاب هذه "الفاعلية الضوئية " ويتوقف مقدار الدوران على الأطوال الموجية للضوء وأيضا على التركيب الإلكتروني والفراغي للجزيئات وكذلك على تركيز هذه الجزيئات فى المحاليل. ويوجد عدد كبير من المواد تتميز بهذه الخاصية.تدير بعض المواد مستوى الاستقطاب نحو اليمين وبعضها نحو اليسار. وتسمى المواد التي تدير مستوى الاستقطاب نحو اليمين مواد يمينية، وتلك التي تدير الاستقطاب نحو اليسار مواد يسارية. يعنى الدوران نحو اليمين أنه بالنظر إلي الشعاع الخارج يدور مستوى الاستقطاب فى اتجاه حركة عقارب الساعة. وتدير المواد اليسارية مستوى الاستقطاب فى عكس اتجاه عقارب الساعة.

للفاعلية الضوئية مظهر آخر يتمثل فى أن الألوان المختلفة تدور بمقادير مختلفة، وأن الدوران يتناسب تناسبا عكسيا تقريبا مع مربع الطول الموجي ويسمى هذا الدوران بالدوران النوعي **Optical Specific Rotation** [α]. حيث

$$[\alpha] = 100\alpha / LC$$

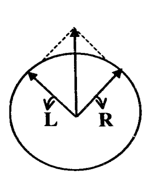
حيث α زاوية الدوران الملحوظ، L طول أنبوبة البولاريمتر dm، C التركيز جرام /100 سم3، وتتوقف زاوية الدوران الضوئي α على طول أنبوبة البولاريمير وعلى الطول الموجي للضوء المستخدم وفى حالة المحاليل تعتمد أيضا على التركيز ونوع المذيب.

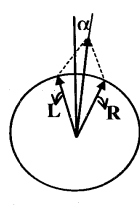
تغير [α] مع الطول الموجي حقيقة هامة جدا، ويطلق على هذه الظاهرة التفريق الدائري الضوئي **Optical Rotatory Dispersion (ORD)** وتلعب منحنيات

ORD دورا مهمًا فى تعيين تركيب المواد الفعالة ضوئيا.لتفسير دوران مستوى الاستقطاب للأشعة بواسطة المواد الفعالة ضوئيا فإنه يمكن اعتبار أن الضوء المستقطب استقطابا استوائيا يتكون من حزمتين ضوئيتين لهما نفس السعة والتردد وإحداهما مستقطبة استقطابًا دائريًا يساريًا والأخرى استقطابًا دائريًا يمينيًا. يكون لدينا حالتين:

1- فى وجود المادة الفعالة ضوئيا يختلف معدل انتشار الضوء (Rate of Propagation) اليميني عن الضوء اليساري ويرجع ذلك إلي اختلاف معامل الانكسار للمادة الفعالة ضوئيا بالنسبة للأشعة اليمينية (n_r) والأشعة اليسارية (n_l)، أي أن المادة الفعالة ضوئيا تعتبر متباينة الخواص Anisotropic بالنسبة للضوء المستقطب أي أن n_r لا تساوى n_l.

يتضح من الشكل (25) أن مرور الضوء المستقطب استقطابا استوائيا خلال مادة فعالة ضوئيا يؤدى إلى إعاقة سرعة الأشعة اليمينية Rواليسارية L بدرجات مختلفة، حيث تكون الإعاقة لإحداهما أكبر من الأخرى، ويكون تأثير هذه الإعاقة المختلفة هو تغيير العلاقة بين زوايا الطور Phase angle بين الأشعة اليمينية والأشعة اليسارية مما ينتج عنه دوران مستوى الاستقطاب بزاوية α يطلق عليها زاوية الدوران الملحوظة بالجهاز والتي تتوقف فقط على تركيب المادة. ويطلق على هذه الظاهرة الانكسار المزدوج الدائري Circular Birefrengence.



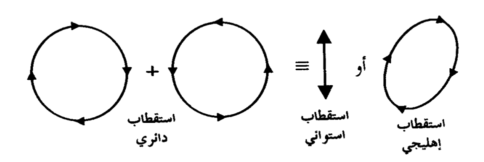


شكل (25) : دوران مستوى الضوء المستقطب بزاوية قدرها α نتيجة لمروره فى مادة فعالة ضوئيا .

2- بالإضافة إلي أن الأشعة اليمينية واليسارية الخارجة تختلف فى زوايا الطور (دوران ضوئي) فإنها تختلف أيضا فى شدتها. ويعزى ذلك إلي أن درجة امتصاص المادة للأشعة

اليمينية R تختلف عنها للأشعة اليسارية، حيث تتميز هذه المادة بأن لها معامل امتصاص خاص للأشعة اليمينية ε_R وآخر خاص بالأشعة اليسارية ε_L. والفرق فى الامتصاص بين الأشعة اليسارية واليمينية ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$) يطلق عليه الامتصاص الانتقائي للأشعة الدائرية **Circular Dichroism (CD)** ويكون موجبا إذا كان الفرق ($\varepsilon_L - \varepsilon_R$) أكبر من صفر، ويكون سالبا إذا كان الفرق ($\varepsilon_L - \varepsilon_R$) أصغر من صفر.

يكون نتيجة امتصاص الأشعة اليمينية واليسارية بدرجات مختلفة أن تصبح الأشعة الخارجة من العينة أشعة مستقطبة إهليجيا **Elliptically Polarized Light** كما فى الشكل (26).



شكل(26):الاستقطاب الدائرى والاستقطاب الإهليجى.

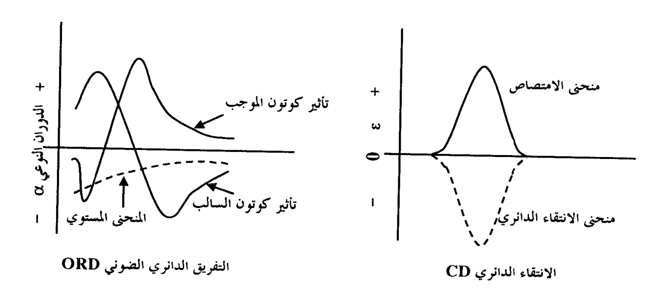
والظواهر المشتركة للانكسار المزدوج الدائري والامتصاص الانتقائي الدائري تسمى بتأثير كوتون **Cotton Effect**.

تأثير كوتون Cotton Effect

منحنيات **ORD** للعديد من المركبات تبين تماما تغيرات المنحنى المستوى كما فى الشكل (27)، ولكن إذا كان للمركب شريط امتصاص إلكتروني فى منطقة الدراسة نحصل على منحنى **ORD** شاذ يطلق عليه منحنى تأثير كوتون. والشكل (27) يبين مقارنة بين منحنى الامتصاص العادي ومنحنى كل من **CD**، **ORD**.

منحنى ORD يمثل العلاقة بين الدوران النوعي والطول الموجي أما منحنى CD يمثل العلاقة بين الفرق فى الامتصاص $\Delta\varepsilon$ أو α بين الضوء المستقطب الدائري اليميني والضوء المستقطب الدائري اليساري، والطول الموجي.

وكما هو واضح من الشكل فإن تأثير كوتون يمكن أن يكون موجبا أو سالبا اعتمادا على ظهور القمة أو القاع أولا عند الاتجاه من الطول الموجي الأطول إلي الطول الموجي الأقصر. فمثلا، إذا قسنا منحنى ORD لمجموعة الكيتون **Kitonic Group** للشريط عند الطول الموجي 280 نانومتر فسوف يظهر منحنى شاذ كما فى الشكل. وشكل منحنيات تأثير كوتون يمكن ربطها تجريبيا بملامح عديدة جدا للكيمياء الفراغية حول الكروموفورات **Chromophores** (المجموعات اللونية). وتأثير كوتون يمكن أن يمهد لدراسة الجزيئات الفعالة ضوئيا التي تمتلك كروموفور (المجموعة الكيميائية التي تمتص الأشعة) والمنحنيات الشاذة فى ORD لها الأجزاء المقابلة فى **Circular Dichroism CD** كما فى الشكل. وتشمل الكروموفورات التي درست بنجاح الأنظمة العطرية والأنظمة العطرية غير المتجانسة والمركبات الأمينية والبر وتينات.



شكل (27) : يبين مقارنة بين منحنى الامتصاص العادي ومنحنى كل من CD، ORD .

18:1 المطيافية الإلكترونية للتحاليل الكيميائية

Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis[ESCA]

مطيافية الإلكترون الفوتوني لأشعة X

X - Ray Photo Electron Spectroscopy (XPS)

يحتاج الانتقال $\sigma - \sigma^*$ إلى طاقة أكبر من كل من الانتقالين $\pi - \pi^*$، $n - \pi^*$ وهذه الطاقة تكون فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة (Vacuum UV). ولو استخدمت طاقة أعلى باستخدام أشعة X يمكن حث إلكترونات الغلاف المغلق للذرات لتعانى انتقالات، أي أنه عند اصطدام الجزيئات العضوية بأشعة $Mg\ K\alpha_{1,2}$ أو $Al\ K\alpha_{1,2}$، فإن الإلكترونات سوف تنبعث من مدارات الكربون 1S، ويمكن تسجيل طيف طاقات هذه الإلكترونات المنبعثة كمقياس مباشر لطاقات ترابط الغلاف لمدارات الكربون 1S.

والأسس التي عليها استخدمت هذه المطيافية الإلكترونية للتحليل الكيميائي ESCA هي:

1- العناصر المختلفة تمتلك طاقات ارتباط 1 S مختلفة ويمكن الكشف عن أي عنصر فى الجزيء من طيف ESCA (من معرفة طاقات الترابط).

2- الذرات ذات نفس العنصر والتي تكون فى بيئات مختلفة فى جزيء سوف تمتلك طاقات ترابط الغلاف مختلفة وهذا يعنى أن الإزاحة الكيميائية Chemical Shift توجد فى ESCA، وفى الجزيئات الكيميائية ذرات الكربون المختلفة سوف تعطى إشارات مختلفة (تشبه إزاحات C^{13} NMR).

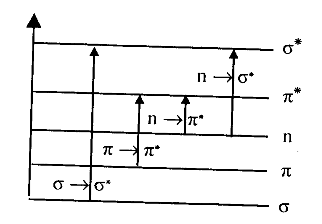
تطبيقات الأطياف الإلكترونية

Applications of Electronic Spectroscopy

1:2 امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية

Absorption of UV Radiation by Organic Molecules

عندما يمتص الجزيء فوتونا من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه سوف يعانى انتقالا إلي حالة إلكترونية مثارة ويرتفع أحد إلكتروناته إلي مدار ذي طاقة أعلى، وتصنف الانتقالات الإلكترونية فى الجزيئات تبعا لأنواع إلكترونات التكافؤ فى هذه الجزيئات. وتعرف الإلكترونات ذات الرابطة الأحادية بإلكترونات سجما σ، أما الإلكترونات ذات الرابطة الثنائية أو الثلاثية تعرف بإلكترونات باى π. بالإضافة إلي إلكترونات σ، وإلكترونات π، فإن بعض الذرات المرتبطة فى الجزيئات مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوى على بعض الإلكترونات فى مدار التكافؤ، ولا تدخل فى تكوين الروابط، وتسمى الإلكترونات غير المرتبطة أو **Non Bonding Electrons**. وعندما تكون الجزيئات فى الحالة الأرضية فإن الإلكترونات تشغل مدار الرابطة. ومدارات σ المشغولة بإلكترونات σ توجد عند أوطأ طاقة، أما مدارات π فتقع عند مستويات طاقة أعلى وتشغلها إلكترونات π. تقع المدارات المحتوية على إلكترونات **n** غير المرتبطة عند مستويات طاقة أعلى من طاقة مستويات مدارات π. أما المدارات غير المشغولة والتي يطلق عليها مدارات ضد الترابط σ^*, π^* فتقع عند مستويات طاقة أعلى من ذلك ويبين الشكل (28) المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.



شكل (28) : المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.

الكروموفور **Chromophore**

أي مجموعة وظيفية قادرة على امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من 200 نانومتر إلي 800 نانومتر (المنطقة فوق البنفسجية والمرئية) يطلق عليها كروموفور. ينشأ طيف الأشعة فوق البنفسجية نتيجة انتقال الإلكترونات من مستوى الطاقة الأرضي إلى المستوى المثار عندما يمتص الجزيء الأشعة فوق البنفسجية. وتلعب النواة التي ترتبط بها الإلكترونات دورا مهمًا في تحديد الطول الموجي للأشعة التي يمتصها الجزيء. والنوى تحدد القوة التي ترتبط بها الإلكترونات وهكذا تؤثر على فرق الطاقة بين المستويين الأرضي والمثار. إذاً فالطاقة المميزة للانتقال وكذلك الطول الموجي للشعاع الممتص، هي خواص مجموعة من الذرات أكثر منها للإلكترونات نفسها.

مجموعة الذرات التي ينتج عنها هذا الامتصاص يطلق عليها كروموفور. أي أن الكروموفور هو:

" مجموعة ذرية معزولة **Isolated** قادرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية {800–200nm} نانومتر وأي تغير فى تركيب هذه المجموعة يصحبه تغير فى طاقة وشدة الامتصاص. ويبين الجدول (6) بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية فى بعض المركبات البسيطة.

جدول(6): بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية في بعض المركبات البسيطة.

المجموعة	المركب	الطول الموجي نانومتر
$>C=C<$	$CH_2=CH_2$	180
	C_6H_6	255
$>C=O$	$(CH_3)_2CO$	277
$-N=N-$	$CH_3-N=N-CH_3$	347
$>C=S$	$(CH_3)_2C=S$	400
$-N=O$	$C_4H_9N=O$	665

الأكسوكروم Auxochrome

يتغير مكان وشدة شريط امتصاص الكروموفور إذا ارتبطت به مجموعة إحلال، ومجموعة الإحلال لا تمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أطول من 200 نانومتر، لكنها إذا اتصلت بكروموفور ما تسبب إزاحة شريط امتصاصه ناحية الطول الموجي الأعلى وكذلك تزيد من شدة امتصاصه.

يطلق على هذه المجموعة الأكسوكروم، الأمثلة على ذلك تشمل مجموعات الميثيل **Methyl** والهيدروكسيل **Hydroxyl** والكوكسى **Alkoxy**، والهالوجين **Halogenes**، والأمين **Amines**. ونذكر على سبيل المثال البنزين الذي يظهر له شريط امتصاص عند 255 نانومتر، ولكن إذا اتصل به أكسوكروم مثل مجموعة الهيدروكسيل **OH** فإن شدة امتصاص هذا الشريط تزداد وكذلك تزداد λ_{max} ناحية الطول الموجي الأعلى. ويظهر ذلك جليا في طيف امتصاص الفينول الذي يظهر له شريط امتصاص قيمته العظمى عند 270 نانومتر ومعامل امتصاصه $\varepsilon_{max} = 1450$ ، علما بأن معامل امتصاص شريط البنزين يساوى $\varepsilon_{max} = 204$ أي أن معامل امتصاص الفينول يزيد سبع مرات عن معامل امتصاص شريط البنزين. ويبين الجدول (7) تأثير أكسوكروم (مجموعة $-NH_2$) على الامتصاص المميز للكروموفور.

جدول (7) : تأثير أكسوكروم NH_2- على الامتصاص المميز للكروموفور < C =C<.

$\varepsilon_{max}/m^2mol^{-1}$	λ_{max} nm	المركب
10^3	180	$CH_2=CH_2$
10^4	220	$CH_2=CHNH_2$
23	255	⌬
143	280	⌬ -NH2

توجد أنواع أخرى من مجموعات الإحلال يمكن أن تسبب أحد التغيرات الأربعة التالية:

Bathochromic shift Red shift	1- الإزاحة ناحية الطول الموجي الأعلى أو الإزاحة الحمراء
Hypsochromic shift Blueshift	2- الإزاحة إلي الطول الموجي الأقصر أو الإزاحة الزرقاء.
Hyperchromic effect	3- زيادة شدة الامتصاص
Hypochromic effect	4- نقص شدة الامتصاص

2:2 الانتقالات الإلكترونية للمركبات العضوية

Electronic Transitions of Organic Compounds

1- ألكانات Alkanes

الانتقالات الإلكترونية الممكنة في حالة الجزيئات التي تحتوى فقط على روابط أحادية ولا تحتوى على ذرات ذات زوج إلكترونات غير مشارك مثل جزيئات ألكانات Alkanes تكون من النوع $\sigma-\sigma^*$. وطاقة هذه الانتقالات عالية إلي درجة أنها تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند الأطوال الموجية القصيرة جدا، إلي حد أنه لا يمكن تسجيلها من الناحية العملية على مطياف الأشعة فوق البنفسجية المتاح. وهذا الانتقال موضح بالشكل (29).

مدار مضاد الرابطة

σ^*

ΔEc

ΔEc

σ

مدار الرابطة

شكل (29) : الانتقال $\sigma^* \rightarrow \sigma$.

2- مركبات الكحوليات – الإيثر – الأمينات والكبريت

Alcohols, Ethers, Amines and Sulfur Compounds

الانتقالات للجزيئات المشبعة التي تحتوى على ذرات تحمل زوج إلكترونات غير مشارك تكون من النوع $n - \sigma^*$ وطاقة هذه الانتقالات عالية أيضا ولكنها تمتص في المدى الذي يمكن تسجيله بواسطة المطياف المستخدم، فمثلا الكحولات والأمينات **Alcohols & Amines** تمتص في المدى 175 - 200nm بينما تمتص الثيول **Thiols** والكبريتيدات **Sulphides** العضوية في المدى 200 - 220nm. ويبين الجدول (8) الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقال $n - \sigma^*$ لبعض المركبات.

جدول (8) : الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقال $n - \sigma^*$ لبعض المركبات.

المركب	λ_{max} nm	ε_{max}	المذيب
الميثانول	177	200	هكسان
داى–ن–بيوتيل سلفيد	210 229	1200	إيثانول
داى–ن–بيوتيل داى سلفيد	204 251	208 398	إيثانول
1- هكسان ثيول	224	126	سيكلوهكسان
تراى مثيل أمين	199	3950	هكسان
ن–مثيل بيريدين	213	1600	إثير
مثيل كلوريد	173	200	هكسان
ن–بروبيل برومين	208	300	هكسان
ميثيل أيوديد	259	400	هكسان

3- ألكينات وألكاينات Alkenes and Alkynes

طاقة الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير المشبعة تعتبر عالية أيضا، لكن أماكن الامتصاص تتأثر بمجموعات الإحلال، ألكينات **Alkenes** تمتص عند حوالي **175 nm** وألكاينات **Alkynes** تمتص بالقرب من **170 nm** كما تمتص مركبات الكربونيل بالقرب من **188 nm**. والانتقال الوحيد الذي يحدث في المدى الأعلى من **200 nm** هو الانتقال $n - \pi^*$ في المركبات غير المشبعة المحتوية على زوج من الإلكترونات غير المشارك. فمثلا يعطى الانتقال $n - \pi^*$ في الأسيتالدهيد امتصاصا عند **294 nm** في حين أن الانتقال $\pi - \pi^*$ يعطى امتصاصا عند **190 nm**. وظهور أشرطة امتصاص ضعيفة في المدى **275 - 295** نانومتر يميز الكيتونات **Ketones** أو مجموعات الدهايد كربونيل **Aldehyde carbonyl** ويتأثر الانتقال $n - \pi^*$ بالمذيبات تأثرا واضحا، ويعتمد نوع الإزاحة التي تحدثها المذيبات على قطبية الكروموفور وأيضا على القوى الكهروستاتيكية للمذيب. يبين الجدول (9) الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقال $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات. ويبين الجدول (10) الأطوال الموجية λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقالات $n - \sigma^*$، $n - \pi^*$، $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات.

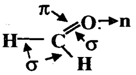
جدول (9) : الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقال $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات.

المركب	λ_{max} nm	ε_{max}	المذيب
1، 3 بيوتادين	217	21,000	هكسان
3,2-دای‌مثیل-1،3 بيوتادين	226	21,400	سيكلوهكسان
1، 3، 5 -هكساترايين	253 263 274	50,000 52,500	ايسواكتان
1، 3 سيكلو هكسادايين	256	8,000	هكسان
1، 3 سيكلو بيتادين	239	3,400	هكسان

جدول (10) : الأطوال الموجية λ_{max} ومعامل الامتصاص ε_{max} للانتقالات $n-\sigma^*$ ، $n-\pi^*$ ، $\pi-\pi^*$ لبعض المركبات.

المركب		λ_{max} nm	ε_{max}
النيتريل	$-C\equiv N$	160	–
الاسيتيلي	$-C\equiv C-$	180-175	6000
السلفون	$-SO_2-$	180	
الإثير	$-O-$	185	1000
الأكسيم	$-N\ HO$	190	5000
الأيزيدو	$C=N-$	190	5000
الإيثيلين	$-C=C-$	190	5000
الكيتون	$-C=O$	195	1000
ثيوإثير	$-S-$	195	4600
أمين	$-N\ H_2$	195	2800
ثيول	$-SH$	195	1400
دایسلفید	$-S-S-$	195	5500
ثيوكيتون	$C=S$	205	امتصاص قوى
الإستر	$-CO\ OR$	205	50
بروميد	$-Br$	208	300
الكربوكسيل	$-COOH$	210-200	70-50
الألدهيد	$-C\ HO$	210	امتصاص قوى
سلفوكسيد	$S\rightarrow O$	210	1500
أزوكسي	$-N=N(O)$	217	7250
نيترو	NO_2	210	امتصاص قوى
	$C=C-C=C$	217	20000
	$C=C-C=O$	220	10000
		315	30
	$C=C-C\equiv C$	220 230	7500 7500
بنزين	C_6H_6	184	60000
		204	7400
		255	204

مما سبق يتضح أن الجزيئات العضوية التي تحتوي على روابط فردية وزوجية وبعض الذرات مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوي على ثلاثة أنواع من الإلكترونات σ , π , n ويحدث لهذه الإلكترونات انتقال إلى مدارات ذات طاقة أعلى عندما تمتص طاقة إشعاعية. ويوضح جزيء الفورمالدهايد هذه الأنواع من الإلكترونات كما في الشكل التالي:



كما يبين الشكل (30) أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

نوع الرابطة	نوع الانتقال	شكل المدارات الجزيئية في الحالة الأرضية	شكل المدارات الجزيئية في الحالة المثارة
H_3C - H	$\sigma^* - \sigma$	C + H	+C H−
$R_2C = CR_2$	$\pi^* - \pi$	C + − C	+ − C C − +
$R_2C = O$	$n - \pi^*$	C—O + − π	النظام الإلكتروني عمودي على مستوى الصفحة

شكل (30) : أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

3:2 العوامل التي تؤثر على خواص الامتصاص

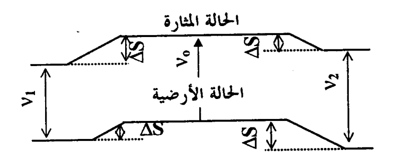
Factors Affecting Absorption Properties

1- تأثير المذيبات

المذيبات غير القطبية لا تكون رابطة هيدروجينية مع المذاب وبالتالي لا تؤثر تقريبا على طيف المذاب، أما في حالة المذيبات القطبية ينشأ عن الرابطة الهيدروجينية تكون مركب معقد **Complex** من المذيب والمذاب وهذا يغير من شكل الطيف. وهكذا التغير يعتمد على قدرة تأثير المذيب على الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية الذي يمتصه

الجزيء. فالمذيب القطبي يمكن أن يكون رابطة هيدروجينية مع الحالات الأرضية بسهولة أكثر من تكوينه لهذه الرابطة مع الحالات المثارة للجزيئات القطبية وعليه فإن الطاقات الإلكترونية لهذه الجزيئات سوف تزداد بالمذيبات القطبية مما يسبب إزاحة الطول الموجي للانتقالات من النوع $n - \pi^*$ ناحية الطول الموجي الأقصر. فمثلا، فى محلول الهكسان، تظهر λ_{max} للأسيتون عند 279 nm (ε =15)، فى حين يظهر هذا الشريط فى المحلول المائي عند 264.5 nm (إزاحة زرقاء).

ومن ناحية أخرى يمكن لبعض المذيبات تكوين رابطة هيدروجينية مع الحالات المثارة أقوى من تلك التي تكونها مع الحالات الأرضية المقابلة لها. فى هذه الحالة تسبب المذيبات القطبية إزاحة للامتصاص جهة الأطوال الموجية الأعلى حيث تقل طاقة الانتقال الإلكتروني. وهكذا تزاح الانتقالات من النوع $\pi - \pi^*$ ناحية الطول الموجي الأعلى نتيجة المذيبات القطبية. ويلاحظ دائما أن محاليل الإيثانول تعطى أطوالا موجية أعلى من تلك التي تعطيها محاليل الهكسان. بمعنى آخر توجد إزاحة حمراء صغيرة فى حدود من 10 إلي 20 نانومتر عند تغيير الهكسان كمذيب بالإيثانول ويبين الشكل (31) تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية. كما يوضح الجدول (11) تأثير بعض المذيبات على الانتقال $n - \pi^*$ للأسيتون.



شكل (31) : تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية.

جدول(11): تأثير بعض المذيبات على الإنتقال $n - \pi^*$ للأسيتون.

المذيب	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max} nm	264.5	270	272	277	279

2- تأثير الأكسوكرومات Effect of Auxochromes

نفرض أن جزيئا ما يحتوى على أحد الأكسوكرومات مثل $-\ddot{O}H$ و $-\ddot{N}H_2$ أو أحد الهالوجينات، أي أن الجزيء يحتوى على زوج إلكترونات غير مرتبط (حر)، بالإضافة إلي بعض إلكترونات σ. إلكترونات n التي توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات سجما σ يمكن أن تثار إلي مستوى الطاقة σ^* معنى ذلك أن الانتقال $n-\sigma^*$ يحتاج إلي طاقة أقل من طاقة الانتقال $\sigma-\sigma^*$. وكلما زادت طاقة الانتقال زاد التردد وقل الطول الموجي والعكس صحيح، أي أن الانتقال $n-\sigma^*$. يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للانتقال $\sigma-\sigma^*$. والجدول يوضح تأثير نوع الأكسوكروم على الانتقال $n-\sigma^*$.

المركب	الطول الموجي λ_{max}
Saturated Alcohols الكحولات المشبعة	180-185
Saturated Amines الأمينات المشبعة	190-200
Saturated Chlorides الكلوريدات المشبعة	175-170
Saturated Bromides البروميدات المشبعة	210-200

الانتقال $n - \sigma^*$ يعتمد على الحالة التي تثار بها إلكترونات n، فإذا كانت هذه الإلكترونات مستقرة في الحالة الأرضية بواسطة رابطة هيدروجينية أو بوسيلة أخرى فإن λ_{max} تزاح إلي الطول الموجي الأقصر (إزاحة زرقاء **Hypsochromic shifts**). تحدث هذه الإزاحة نتيجة تكون رابطة هيدروجينية بين المذيب والمذاب كما بينا من قبل.

كمثال آخر عن تأثير الأكسوكرومات، نعتبر الانتقال الإلكتروني في جزيء مثل $CH_2 = CH_2$ هذا الجزيء يحتوى على إلكترونات π وإلكترونات σ، وإلكترونات π توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات σ، ومن ثم فإن الانتقال $\pi-\pi^*$ يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للإنتقال $\sigma-\sigma^*$. في الأوليفينات البسيطة **Simple Olefins** مثل إيثيلين **Ethylene**، بروبيلين **Propylene**، 1-أكتين **1-Octene** والتي تحتوى على روابط زوجية منعزلة يحدث الانتقال $\pi-\pi^*$ في مدى الطول الموجي من 170-200 نانومتر، بينما يحدث الانتقال $n-\sigma^*$ في هذه الجزيئات في منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة فقط.

إذا حل أكسوكروم مناسب محل بروتونات الإيثيلين تحدث إزاحة لامتصاص الإيثيلين نحو الطول الموجي الأعلى **Bathochrom shift** (إزاحة حمراء). يظهر للإيثيلين شريط امتصاص نتيجة الانتقال $\pi - \pi^*$ أحدهما قوى عند λ_{max} =165 nm وأخر ضعيف عند λ_{max} = 210 nm، فإذا اتصل أكسوكروم مثل $\ddot{N}R_2$ بكربون الفينيل **Vinyl carbon** يحدث إزاحة للامتصاص عند 210 nm إلى 250 nm.

نلاحظ أننا ذكرنا حتى الآن الانتقالات التي تحدث في الجزيئات التي تحتوى على إلكترونات π أو σ وأكسوكروم. في الحقيقة معظم هذه الانتقالات تحدث في منطقة أقل من 200 nm، وقد أشرنا قبل ذلك إلي صعوبة دراسة هذه المنطقة لأنها خارج نطاق الأجهزة المستخدمة بالمعامل حيث أنها المنطقة فوق البنفسجية المفرغة.

دعنا الآن نأخذ كروموفورات تحتوى على C = O أو C = S أو C = N، واضح أن هذه الكروموفورات تحتوى على إلكترونات π و n والانتقالات الممكنة في جزيء بسيط يحتوى على إحدى هذه المجموعات هي الانتقالات الخمسة التي ذكرناها من قبل ألا وهى $\sigma - \sigma^*$، $\sigma - \pi^*$، $n - \sigma^*$، $\pi - \pi^*$، $n - \pi^*$ والانتقال الوحيد الذي يحدث في المنطقة أعلى من 200 نانومتر هو الانتقال $n - \pi^*$ وبشدة ضعيفة.

مثال: يعطى الانتقال $n - \pi^*$ في الأسيتالدهايد امتصاصا عند 294 nm ، بينما يعطى الانتقال $\pi-\pi^*$ امتصاصا عند 190 nm.

3 – تأثير تبادل الروابط الزوجية(الاقتران) Effect of Conjugation

زيادة عدد الروابط الزوجية المتبادلة **Conjugation** في الأنظمة زوجية الروابط يعتبر من أهم الطرق لإحداث إزاحة حمراء فكلما كان النظام يحتوى على روابط زوجية أكثر فأكثر كلما قل الفاصل بين مستويات الطاقة الإلكترونية للكروموفور، أكثر فأكثر، وعليه فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل الطاقة اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. زيادة على ذلك فإن الروابط الزوجية المتبادلة تسبب زيادة شدة الامتصاص. ويبين الجدول (12) تأثير الروابط الزوجية المتبادلة.

الجدول (12) : تأثير تبادل الروابط الزوجية على الانتقالات الإلكترونية.

ε_{max}	λ_{max} nm	المركب
		ألكينات
15000	175	الإيثيلين
21000	217	3,1 بيوتادين
35000	258	5,3,1- هكساترابين
125000	465	β–كاروتين (رابطة ثنائية)
		ألكيتونات
900	189	أسيتون $\pi - \pi^*$
12	280	$n - \pi^*$
7100	213	3–بيوتين–2 ون $\pi - \pi^*$
27	320	$n - \pi^*$

الإزاحة الحمراء التي تنشأ عن زيادة عدد الروابط الزوجية في النظام تعنى أن زيادة عدد هذه الروابط يقلل الطاقة اللازمة للإثارة الإلكترونية. وهذه الحقيقة يمكن تفسيرها بسهولة باستخدام نظرية المدارات الجزيئية، وطبقا لهذه النظرية تتحد المدارات الذرية **P** على كل من ذرات الكربون لتكوين المدارات الجزيئية π.

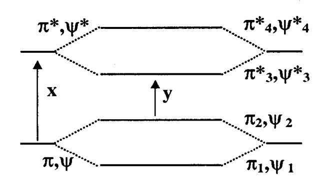
فمثلا في حالة الإيثيلين، (رابطة زوجية واحدة)يوجد مداران ذريان **p** ، φ_1، φ_2^* ويتكون من المدارين **p** مداران جزيئيان π، ψ_1، ψ_2^* على اعتبار الجمع الخطى، يتكون مدار الترابط ψ_1 من جمع الدوال الموجية للمدارين الذريين **p**، ويتكون المدار ضد الترابط ψ_2^* من طرح هاتين الدالتين الموجيتين. وكما نعلم، فإن طاقة مدار الترابط الجزيئي تكون

أقل من طاقة كل من المدارين p وأن طاقة المدار الجزيئي ضد الترابط تكون أعلى من طاقة كل من طاقة المدارين p ويبين ذلك الشكل (32).

نعتبر الآن جزيء 1.3 Butadiene $CH_2 = CH - CH = CH_2$ الذي يحتوى على رابطتين زوجيتين متبادلتين، وفيه تكون ذرات الكربون الأربعة في الحالة المهجنة sp^2 لذلك يكون لدى كل ذرة كربون مدار p واحد. وتتحد تلك المدارات الأربعة، لتعطى أربعة مدارات جزيئية. فإذا علمنا أن ذرة الكربون رقم واحد تكافئ ذرة الكربون رقم 4 وذرة الكربون رقم 2 تكافئ الذرة رقم 3 يكون من الممكن استنتاج الدالة الموجية للمدارات الجزيئية الأربعة على النحو التالي:

$$\psi_1 = (\varphi_1 + \varphi_4) + (\varphi_2 + \varphi_3)$$
$$\psi_2 = (\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_2 - \varphi_3)$$
$$\psi_3 = (\varphi_1 + \varphi_4) + (\varphi_2 - \varphi_3)$$
$$\psi_4 = (\varphi_1 - \varphi_4) - (\varphi_2 - \varphi_3)$$

حيث ψ ترمز إلى المدار الجزيئي (MO) وφ ترمز إلى المدار الذرى(AO).



شكل (32) : مستويات طاقة كروموفور C =C منعزل.

وتكون طاقة المدارات الجزيئية المختلفة الممثلة بالدوال الموجية ψ_1 و ψ_2 أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة ψ_1 أقل من طاقة ψ_2. وتكون المدارات الجزيئية الممثلة بالدالتين الموجيتين ψ_3^* وψ_4^* أكبر من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة ψ_4^* أكبر من طاقة ψ_3^* وتشغل الإلكترونات الأربعة المدارين الجزيئين المترابطين ψ_1 و ψ_2 أما المدارات ضد الترابط أو غير المترابطة تكون فارغة. الانتقال الإلكتروني $\pi - \pi^*$ الجزيء 3,1 بيوتادين يتم بإثارة الإلكترون من المستوى ψ_2 إلى

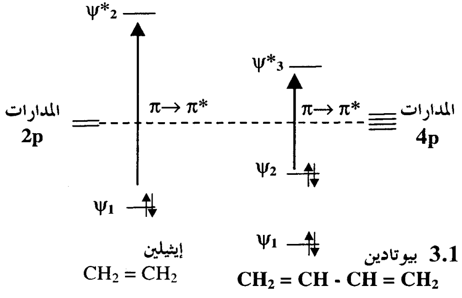
المستوى ψ_3^*، وتكون الطاقة اللازمة لهذا الانتقال ΔE_2 أقل من الطاقة ΔE_1 اللازمة للانتقال $\pi^* - \pi$ في الإثيلين، أي أن:

$$\Delta E_2 = E\psi_3^* - E\psi_2$$

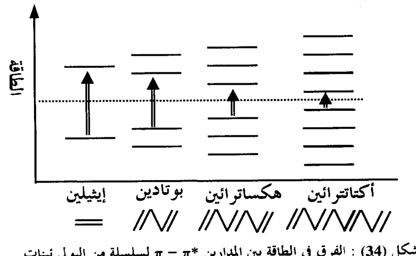
ويوضح ذلك الشكل (33).

هذا يعني أن الانتقال $\pi - \pi^*$ في نظام الروابط الزوجية المتبادلة مثل البيوتادين **Butadiene** يحدث عند أطوال موجية أعلى من تلك الأطوال الموجية اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ في حالة الإيثيلين.

هذه النتيجة عامة، فكلما زاد عدد المدارات P المكونة لنظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما قلت تدريجيا طاقة الانتقال من مدارات الرابطة الجزيئية المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة لأعلى إلي المدارات الجزيئية ضد الرابطة غير المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة الأقل. وهكذا فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال $\pi^* - \pi$ ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. والمركبات عديدة الروابط الزوجية المتبادلة مثل $H-(CH=CH)_n-H$ تمتص الأشعة بطول موجي أعلى كلما زاد العدد n، ويوضح ذلك الشكل (34).

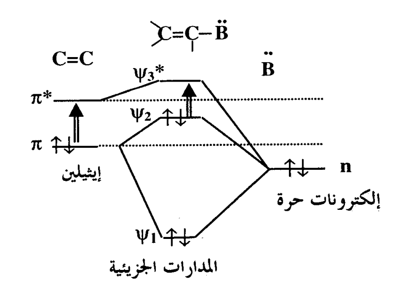


شكل (33) : مقارنة بين مستويات الطاقة $\pi^* - \pi$ في الإثيلين و 3.1 بيوتادين.



شكل (34) : الفرق في الطاقة بين المدارين $\pi^* - \pi$ لسلسلة من البولي نينات.

وبطريقة وصفية مشابهة، العديد من الأكسوكرومات تحدث إزاحتها الحمراء عن طريق تمدد نظام الرابطة الزوجية المتبادلة. والأكسوكروم لديه زوج من الإلكترونات الحرة على الذرة المتصلة بالرابطة الزوجية في النظام، وتفاعل الرنين أو (الطنين) بين زوج الإلكترونات الحر والرابطة أو الروابط الزوجية يزيد طول الرابطة الزوجية المتبادلة. ونتيجة لهذا التفاعل تصبح الإلكترونات الحرة جزءا من نظام π في المدارات الجزيئية ويزيد طوله بمدار إضافي والشكل (35) يوضح ذلك.



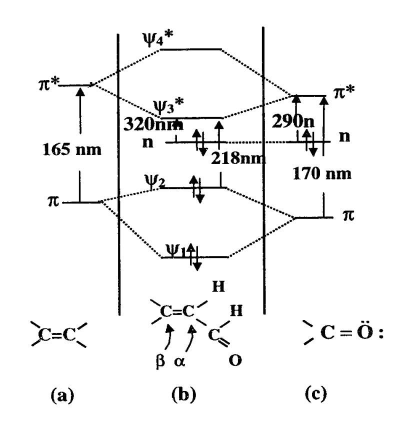
شكل (35) : يبين تفاعل نظام π والأكسوكروم المتصل بالنظام.

في هذا النظام الجديد، تكون طاقة الانتقال من مستوى الطاقة الأعلى المشغول ψ_2 إلي مدار ضد الرابطة ψ_3^* دائما أقل من طاقة الانتقال $\pi-\pi^*$ في حالة النظام بدون تفاعل. ويمكن تفسير هذه النتيجة العامة بنظرية (**MO**) المدارات الجزيئية.

بطريقة مماثلة يمكن، أن تنتج مجموعة الميثيل إزاحة حمراء. على أي حال مجموعات الميثيل لا يوجد لديها زوج إلكترونات حر، لكن التفاعل يعتقد أنه ينتج عن تراكب مدارات الترابط **C-H** مع نظام π. هذا النوع من التفاعل يطلق عليه في الغالب التزاوج (الاقتران) الزائد **Hyperconjugation** ويمكن تمثيله بالتركيب شبه الرنين **Quasi Resonance Structure**.

```
  H         H
   \       /
     C=C
   /      \
CH3         C = O
           /
        H
```

ونذكر هنا مثالاً آخر على تبادل الروابط الزوجية من مجموعتين مختلفتين. نفرض أن لدينا جزيئا يحتوى على كروموفور أولوفيني **Olefinic (C=C)** مقترنا بكروموفور مجموعة الكربونيل (**C=O**) مثل **Crotonaldehyde**. يمتص الكروموفور المنعزل **C = C** عند **165** نانومتر نتيجة الانتقال $\pi-\pi^*$. وتمتص المجموعة المنعزلة **C = O** عند **170 nm** بسبب الانتقال $\pi-\pi^*$ مع ظهور امتصاص آخر ضعيف ناتج عن الانتقال $n-\pi^*$ عند الطول الموجي **290 nm**، كما بالشكل (**36**).



شكل (36) : مستويات الطاقة فى حالة تبادل الروابط الزوجية،
(a) الكروموفور المنعزل C=C، (b) الكروموفور المنعزل C=O، (c) إينون.

عندما يقترن الكروموفوران السابقان كما في **Crotonaldehyde** أوفى أي نظام (α أو β) كربونيل غير مشبع (**an enone**) فإننا نحصل على حالة مشابهة إلي حد ما للبيوتادين، وهكذا النظام يحتوى على ثلاث ذرات كربون تهجين SP^2 وذرة أكسجين. كل ذرة من تلك الذرات الأربعة تساهم في النظام π لتعطى في النهاية أربعة مدارات جزيئية ψ_1، ψ_2، ψ_3^*، ψ_4^*، هذه المدارات الأربع فى الإينون (**Enone**) تشابه التي في حالة البيوتادين، ماعدا أنه يوجد فى حالة الإينون أزواج إلكترونات **n** غير مترابطة في المدار **P** لذرة الأكسجين. في حالة كروموفور الكربونيل المنعزل يسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية انتقالا لزوج واحد مفرد من إلكترون الأكسجين من مستوى **n** إلي مستوى π^* ولكن في حالة الاقتران فى الإينون فإن هذا الانتقال يحتاج إلي طاقة أقل لأنه يتم بين المستوى **n** إلي المستوى الفارغ ψ_3^* ويحدث ذلك عند طول موجي أطول أي عند **320 nm** للجزيء المذكور أعلاه.

4- تأثير التركيب البنائي والهندسي على أطياف البولي ئين

Effect of Conformation and Geometry on Polyene Spectra

يوجد في البيوتادين انتقالان ممكنان من النوع $\pi - \pi^*$، وهما: $\psi_2 - \psi_3^*$، $\psi_2 - \psi_4^*$ الانتقال الأول منهما يمكن ملاحظته بسهولة، أما الانتقال الثاني لا يمكن في الغالب ملاحظته لسببين:

1- يقع هذا الانتقال فى البيوتادين بالقرب من , **175nm**.

2- وهـــو انـــتقال غـــير مســـموح في حالـــة التركيـــب البـــنائى تـــرانس **S-Trans Conformation** للروابط الزوجية في البيوتادين.

الإنتقال عند **175nm** يقع خارج نطاق منطقة القياس المعروفة **Lies below the cut-off point**، لذا يصعب تسجيله. التركيب ترانس **S- Trans** يكون ملائما للبيوتادين أكثر من التركيب سز **S-Cis** ، لذلك فإن الشريط عند **175 nm** لا يلاحظ. يزاح هذا الشريط إلي أطوال موجية أعلى فى البولي ئينات **Polyenes** ذات السلسلة الطويلة لذا يمكن ملاحظته في الجزيئات التي لديها واحدا أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع سز. تظهركل البولي نينات **Polyenes** من النوع ترانس **Trans** الانتقال $\psi_2 - \psi_3^*$ فقط والذي كما أشرنا يتحرك جهة الطول الموجي الأعلى مع زيادة الروابط الزوجية المتبادلة **Conjugation** . في البولي ئينات التي تمتلك واحدا أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع **Cis** ، فإن الانتقال $\psi_2 - \psi_4^*$ قد يصبح مسموحا ويعطى ما يسمى بشريط **Cis** وهذا الشريط **Cis band** يوجد عند طول موجي أقصر من الانتقال الرئيسي وتكون شدته أضعف بكثير. وهذا الشريط لا يظهر في كل الجزيئات التي لديها روابط زوجية من النوع **Cis** ويجب الاحتياط عند تصنيف المركبات على هذا الأساس. أي جزيء يحتفظ بمركز تماثل حتى عندما يمتلك العديد من الروابط الزوجية من النوع **Cis** لا يظهر له شريط **Cis**، هذا الانتقال غير مسموح في النظام الذي يمتلك مركز تماثل. ويبين الشكل (37) الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان **s-cis** و**s-trans**.

ψ_4^* 175nm (غير مسموح) ψ_4^* 175nm (مسموح)
ψ_3^* 230nm (مسموح) ψ_3^* 271nm (مسموح)
s-trans التركيب ψ_2 s-cis التركيب ψ_2
ψ_1 ψ_1

شكل (37) : الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان s-cis و s-trans.

4:2 قواعد وود ويرد – فيزر للدايئينات

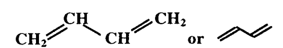
The Wood Ward Fieser Rules for Dienes

وضعت بعض القواعد لحساب أماكن أشرطة الامتصاص فى الدايئينات ذات الروابط الزوجية المتبادلة المفتوحة وسداسية الحلقة. تعرف هذه القواعد بقواعد وود ويرد–فيزر **Woodward -Fieser** والتي وضعها أولا وود ويرد ثم طورها فيزر ومعاونوه. هذا ويقتضي تطبيق هذه القواعد على الدايئينات الحلقية تصنيفها إلي نوعين هما:

1– إذا كان نظام الدايئين (الرابطتان الزوجيتان المتبادلتان) فى حلقة واحدة يطلق عليه حلقي متجانس **Homoannular Diene**

2– أما إذا كان نظام الدايئين موزعا على حلقتين مختلفتين يقال عنه حلقي غير متجانس **Heteroannular Diene**.

كما نعتبر أيضا أن وحدة الكروموفور الأساسية **1 , 3** بيوتادين تمثل الدايئينات غير الحلقية أو المفتوحة **Acyclic (or noncyclic) Diene**كما فى الشكل.



ينبغي عند تطبيق قواعد وود ويرد – فيزر اتباع النقاط التالية.

1- نعتبر أن امتصاص الداينينات المفتوحة وكذلك الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين موزعة على حلقتين مختلفتين عند **214** نانومتر وأن امتصاص الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين في نفس الحلقة عند **253** نانومتر.

2- يراعى عند وجود النوع **Homoannular** والنوع **Heteroannular** فى المركب نفسه أن يكون الطول الموجي بالنسبة للنوع الأول (**253** نانومتر) هو الذي يؤخذ بعين الاعتبار.

3- يضاف لكل رابطة زوجية إضافية **Extra Double Bond** متبادلة مع الرابطتين الزوجيتين مساهمة قدرها **30** نانومتر.

4- يضاف قيمة عددية مقدارها **5** نانومتر عند وجود رابطة زوجية **C = C** خارجة **Exocyclic Double Bond**.

5- يضاف لكل مجموعة الكيل **Alkyl Group**، كمجموعة بديلة، أو بقية حلقة **Ring Residue** مساهمة مقدارها **5** نانومتر. ولما كان وجود عنصر هالوجيني يؤدى إلي إزاحة أشرطة الامتصاص نحو طول موجي أعلى بمقدار **5** نانومتر لذا يلزم أن يزاد مقدار الإزاحة وفقا للمجاميع البديلة كما يتضح فى الجدول (**13**).

جدول (13): القواعد المستخدمة لحساب أماكن أشرطة الامتصاص الكثيفة للداينينات فى محلول الكحول.

مركب الداينين		نانومتر
أولا: غيرحلقي أو حلقى غير متجانس أو **Heteroannular**		214
ثانيا: حلقي متجانس **Homoannular**		253
نوع الإحلال على كربون الفينيل (لكل مجموعة) **v inyl carbons**		
O.acyl (I	يضاف	لاشيء
alkyl(-R) (ii	يضاف	5
(iii هالوجين **(- Cl, - Br)**	يضاف	5
O-alkyl (-OR) (IV	يضاف	6
S-alkyl (-SR) (V	يضاف	30
N-alkyl$_2$ (-NRR') (VI	يضاف	60
روابط زوجية إضافية (لكل **C=C**)	يضاف	5
روابط زوجية خارج الحلقة **(Exocyclic)**	يضاف	5

فيما يلي بعض الأمثلة على تطبيق هذه القواعد.

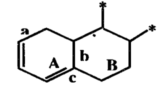
– مركب (I):

CH_3
$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH-CH_3$ or a, b, c

تتم الإضافات المشار إليها بالجدول كما يلي:

214 nm	القيمة الأساسية للمركب غير الحلقي
15 nm	مجموعات الألكيل أو الميثيل الثلاثة (abc) يضاف 15=5x3
229nm	قيمة λ_{max} المحسوبة
231nm	قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا

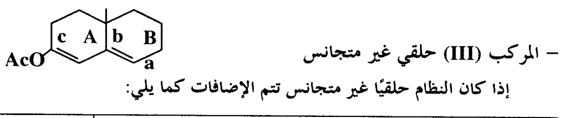
– مركب (II) حلقي متجانس Homo annular



إذا كان نظام الدايئين فى حلقة واحدة Homoannular أي حلقي متجانس تتم الإضافات كما يلي:

253 nm	بالنسبة للمركب II القيمة الأساسية.
15 nm	بقايا الحلقة (a,b,c) متصلة كلها بنظام الدايئين يضاف 5×3 =15.
5 nm	الرابطة الزوجية الأوطأ فى الحلقة A متصلة ولكن خارج الحلقة B أو (Exocyclic) يضاف 5
273 nm	قيمة λ_{max} المحسوبة.
275 nm	قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا.

- المركب (III) حلقي غير متجانس



إذا كان النظام حلقيًا غير متجانس تتم الإضافات كما يلي:

القيمة الأساسية للمركب الثالث.	214nm
بقايا الحلقة (a,b,c) يضاف 3×5= 15 .	15nm
الرابطة الزوجية فى A خارجة عن B.	5 nm
قيمة λ_{max} المحسوبة.	234nm
قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا .	235nm

- المركب (IV)

فى هذا المركب الرابطتان الزوجيتان خارجتان، لذلك يضاف لكل رابطة 5nm ويضاف أيضا 5x5 = 25 نانومتر لبقايا الرابطة.

إذاً λ_{max} المحسوبة تساوى 214 + 10 + 25 = 249 نانومتر

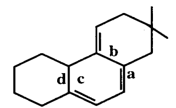
- المركب (V)

λ_{max} للمركب الأساسي	214 nm
مجموعات الألكيل 5x3=15	15 nm
قيمة λ_{max} المحسوبة	229nm
قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا	228nm

λ_{max} للمركب الأساسي	214 nm
λ_{max} الملحوظة عمليا	217 nm

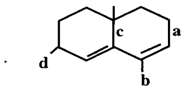
أمثلة تطبيقية

- مثال (1)



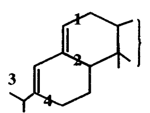
	نانومتر
المركب الأساسى	253
بقية حلقة a,b,c,d	20
رابطة زوجية خارجة	15
رابطة زوجية فى حالة تبادل	30
القيمة المحسوبة	318
القيمة الملحوظة عمليا	320

- مثال (2)



	نانومتر
المركب الأساسى	214
مجموعة الكيل b	5
بقية حلقة a,b,c,	15
رابطة زوجية خارجية	5
القيمة المحسوبة	239
القيمة الملحوظة عمليا	238

مثال (3)



	نانومتر
المركب الأساسي: رابطتان زوجيتان فى حلقتين Basic heteroannual diene	214
رابطة زوجية خارجية	1× 5
مجموعات إحلال R	4× 5
الطول الموجي المحسوب λ_{max}	239
الطول الموجي الملحوظ λ_{max} عمليا	241

مثال (4)

	نانومتر
المركب الأساسي : رابطتان زوجيتان فى حلقة واحدة Basic homoannual diene	253
رابطة زوجية خارجية	2× 5
مجموعات إحلال R	4× 5
الطول الموجي المحسوب λ_{max}	283
الطول الموجي الملحوظ λ_{max} عمليا	282

الجدير بالذكر هنا أن وجود شريط امتصاص لمجموعة كروموفور معينة عند الطول الموجي المتوقع قد يقترح وجوده، ولكن لا يؤكد تماما وجود هذا الكروموفور فى الجزيء. ومن جهة أخرى، غياب هذا الامتصاص من المنطقة المتوقعة هو دليل قاطع وقوى على عدم وجود الكروموفور.

5:2 قواعد فيزر – كوهن للبولي ئينات
The Fieser - Kuhn Rules for Polyenes

تتحقق قواعد **Woodward-Fieser** جيدا على مركبات البولىئينات التي تحتوى على **1** إلي **4** روابط زوجية متبادلة ولكن في الأنظمة التي تكون ذات درجة عالية من الروابط الزوجية المتبادلة تصبح هذه القواعد أقل فعالية. وقد طور **Kuhn-Fieser** مجموعة من القواعد الحسابية التي تعمل جيدا على أنظمة البولىئين **Polyene Systems** مثل التي توجد في **Carotenoid Pigments** ألوان الكاروتينيل [مثل **β-Carotene** (الموجودة في الجزر**Carrots**) و**lycopene** (موجود في الطماطم **Tomatoes**)]. وهذه القواعد المبينة في الجدول (**13**) تساعد على حساب λ_{max}، ζ_{max} لهذه الأنظمة.

ومن الجدول (**13**) يمكن إيجاد القواعد الحسابية للبولىئينات كما يلي:

λ_{max} (في الهكسان) = **10Rexo - 16.5Rendo - n (48.0-17n) +5M +114**

ζ_{max} (في الهكسان) = **$1.74 \times 10^4 n$**

حيث **M** مجموعة الإحلال الكيل

n عدد الروابط الزوجية المتبادلة

Rendo عدد الحلقات بروابط زوجية داخل الحلقة

Rexo عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة

وتطبق هذه القواعد على الأمثلة التالية:

مثال (1): ترانس β كاروتين **Trans β carotene**

114 nm	الطول الموجي الأساسي λ_{max}
	(في الهكسان) λ_{max} = 10Rexo - 16.5Rendo - n(48.0 - 17n) + 5M +114
يضاف 50	M عدد مجموعات الإحلال (الكيل) 5 x 10
يضاف 322.3	n عدد الروابط الزوجية المتبادلة [(11 x 1.7) - 48] x 11
يطرح 33	عدد الحلقات التي بها روابط زوجية داخل الحلقة [Rendo] 2x 16.5
يطرح 00	عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة [Rexo] 0 x 10
453.30	قيمة λ_{max} المحسوبة عمليا
452	قيمة λ_{max} الملحوظة
19.1×10^4	قيمة ε_{max} المحسوبة = 1.74 x 11 x 104
15.2×10^4	قيمة ε_{max} الملحوظة

مثال (2): ترانس ليكوبين **Trans lycopene**

114nm	λ_{max} الطول الموجي الأساسي
يضاف 40nm	5 x 8 = M
يضاف 322.3nm	11 x [48 - (1.7 x 11)] = n نلاحظ أن (عدد الروابط الزوجية الطرفية غير متبادلة مع الروابط الأخرى)
يطرح 00nm	0 = Rendo
يطرح 00nm	0 = Rexo
476.3nm	قيمة λ_{max} المحسوبة عمليا
474nm	قيمة λ_{max} الملحوظة
19.1×10^4	قيمة ε_{max} المحسوبة = $1.74 \times 11 \times 10^4$

يعطي الجدول (14) أماكن قمم الأطوال الموجية لبعض الأمثلة للبولي ئينات البسيطة ذات الروابط الزوجية المتبادلة.

جدول (14): الأطوال الموجية للبولي ئينات.

$Ph(CH{=}CH)_n Ph$		$Me(CH{=}CH)_n Me$		
ε	λ_{max} nm	ε	λ_{max} nm	n
75,000	358	30,000	274. 5	3
86,000	384	76,500	310	4
94,000	403	122,000	342	5
113,000	420	146,500	380	6
135,000	435	-	401	7
-	-	-	411	8

فى البولي ئينات ذات السلسلة الطويلة، التحول من التشكيل الترانس **Trans** إلى التشكيل سيز **Cis** عند رابطة زوجية واحدة أو أكثر يؤدي إلى تخفيض قيم الطول الموجي وشدة الامتصاص.

6:2 البولي ينات **Poly-Ynes**

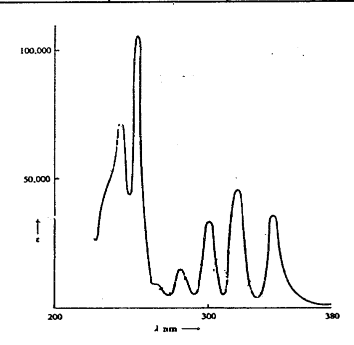
فى وجود أكثر من رابطتين ثلاثيتين بين الكربون والكربون فى الأستيلينات يكون من شأنه ظهور مجموعتين من أشرطة الطيف المميزة لهذه المركبات عديدة الطول الموجي. فتظهر مجموعة من أشرطة الطيف ذات شدة عالية $(\varepsilon \sim 10^5)$ فى منطقة الطول الموجي **207**إلي **284** نانومتر بالنسبة للمركبات المحتوية على **3** إلي **6** روابط ثلاثية بينما تظهر مجموعة أشرطة طيف أخرى ذات شدة منخفضة $(\varepsilon \sim 200)$ فى منطقة الطول الموجي **306** إلي **394** نانومتر.

يبين الجدول (15) القمم الرئيسية للبولي ينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة $Me(C{\equiv}C)_nMe$.

يوضح الشكل (38) الطيف المميز للبولي ينات **Poly-Ynes**.

جدول (15): القمم الرئيسية للبولي ينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة $Me(C\equiv C)_n Me$.

ε	λ_{max} nm	ε	λ_{max} nm	n
160	250	-	-	2
120	306	135,000	207	3
105	354	281,000	234	4
120	394	352,000	260.5	5
-	-	445,000	284	6



شكل (38): الطيف المميز للبولي ينات (n=5).

7:2 حساب قمم امتصاص الكربونيل

Calculating Absorption Maxima of Carbonyl Compounds

أ- مركبات الكربونيل غير المشبعة Unsaturated carbonyl compounds

لقد رأينا قبل ذلك أنه في حالة مركبات الكربونيل α، β غير المشبعة **β,α Unsaturated** كما في الكروتونالدهايد **Crotonaldehyde** يوجد انتقالان فقط في المنطقة فوق **200 nm**، الانتقال $n-\pi^*$ عند **320 nm** وهو ضعيف، والانتقال $\pi-\pi^*$ عند **218 nm** وهو قوى (تقريبا ζ_{max}=18000) وتماما كما هو الحال في **Dienes** في الدائينات فإن أشرطة امتصاص هذه المركبات تزاح نتيجة إحلال مجموعة وظيفية محل بروتونات ذرة كربون مجموعة الكربونيل. يساعد الجدول (16) في معرفة امتصاص انتقال $\pi-\pi^*$ في بعض مركبات الكربونيل.

جدول (16) : قواعد وود ويرد المعدلة لحساب قمم أشرطة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لمشتقات الإينون Enone في محلول (Ethanol) الإيثانول.

δ γ β α $\delta-C=C-C=C-C=O$		β α $\beta-C=C-C=O$
الأينون الأم (غير حلقي أو حلقي أكبر من خماسي)		215
حلقي خماسي		202
ألديهايد		207
روابط زوجية متبادلة ممتدة Extended conjugation (لكل ene)	يضاف	30 نانومتر
مكون حلقي متجانس Homoannular component	يضاف	39 "
رابطة زوجية خارجية	يضاف	5 "
لإحلال		
ألكيل α	يضاف	10 "
β	يضاف	12 "
γ وأعلى	يضاف	50 "
هيدروكسيل α	يضاف	35 "
β	يضاف	30 "
δ	يضاف	50 "
ألكوكسيل α	يضاف	35 "
β	يضاف	30 "
γ	يضاف	17 "
δ	يضاف	31 "
أسيتوكسيل α ، β أو δ	يضاف	6 "
داى ألكيل أمين β	يضاف	95 "
كلورين α	يضاف	15 "
β	يضاف	12 "
ثايوألكيل β	يضاف	85 "
برومين α	يضاف	25 "
β	يضاف	30 "

في ما يلي أمثلة على الإينون.

مثال(1):

$(CH_3)_2C=C(CH_3)-C(=O)-CH_3$

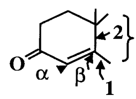
215 nm	إينون غير حلقي
10 nm	α-CH3
12x2=24 nm	β-CH3
249 نانومتر	القيمة المحسوبة λ_{max}
249نانومتر	القيمة الملحوظة λ_{max}

مثال(2):

(O, CH_3, $OCOCH_3$)

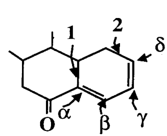
215 nm	حلقي سداسي
30 nm	رابطة زوجية – اقتران ممتد
39 nm	دائين حلقي متجانس
18 nm	بقية حلقة – δ
302 nm	الطول الموجي المحسوب
300 nm	الطول الموجي الملحوظ

مثال (3):



المركب الأساسي	215 nm
الإحلالات β	2x12 β=24 nm
حلقي خارجي > C <	5 nm
الطول الموجي المحسوب	244 nm
الطول الموجي الملحوظ	241 nm

مثال (4):



المركب الأساسي	215 nm
اقتران ممتد	30 nm
إحلال خلفي متجانس	39 nm
إحلالات α	10x1=10 nm
β	18x1=18 nm
الطول الموجي المحسوب	312 nm
الطول الموجي الملحوظ	314 nm

مثال (5):

202 nm	إينون خماسي
24x12x2 nm	بقية حلقة β
5 nm	رابطة زوجية خارجية
231 nm	قيمة λ_{max} المحسوبة
226 nm	قيمة λ_{max} الملحوظة

مثال (6):

202 nm	إينون خماسي
25 nm	α -Br
12x2=24 nm	بقية حلقة β
5 nm	رابطة زوجية خارجية
256 nm	قيمة λ_{max} المحسوبة
251 nm	قيمة λ_{max} الملحوظة

تعتمد قيمة λ_{max} للانتقالين π-π*، n-π* في مركبات الكربونيل على قطبية المذيب وعلى طبيعة مجموعة الإحلال أو الإحلال على كربونات الكروموفور. في حساب λ_{max} جدول (16) يجب أن نذكر أن الفرق بين القيمة المحسوبة والقيمة المقاسة يكون فقط عند قياس العينات في مذيب غير الإثانول **Ethanol**. في حالة المذيبات الأخرى تستخدم التصحيحات في الجدول (17).

جدول (17): الإزاحات فى الأطوال الموجية لقمم أشرطة امتصاص الإينون نتيجة لتغير المذيبات.

الماء	- 8
الميثانول	0
الكلوروفورم	+ 1
الديكسان	+ 5
الإيثر	+ 7
السيكلوهكسان	+11
الهكسان	+ 11

الكروموفور الأساسي الذي يحتوى على (-ene) >C=C< مقترنا مع >C=O (-One) كما في >C^{β}=C^{α}-C=O يطلق عليه **enone**. إذا كانت مجموعة الكربونيل مقترنة برابطتين زوجيتين مثل (-diene) >C^{δ}=C^{γ}- C^{β}=C^{α}-C=O يطلق على المركب **Dienones**. في حالة المركبات الحلقية **Cyclic Compounds** تكون روابط الإيثيلين المزدوجة والمقترنة بالكربونيل إماحلقية متجانسة **Homoannular** أوحلقية غير متجانسة **Heteroannular**.

ومركبات الألدهايد α، β غير المشبعة **Unsaturated β, α** تتبع في الغالب قواعد الإينون غير أن امتصاصها يزاح بمقدار من 5 - 8 نانومتر جهة الطول الموجي الأقصر عن الأطوال الموجية المقابلة فى الكيتونات، ويعطي الجدول (18) القواعد الحسابية لها.

جدول (18) : القواعد الحسابية لمركبات الألدهايد α، β غير المشبعة.

المركب الأساسي	08 2 نانومتر
مجموعات α , β ألكيل	220 نانومتر
مجموعات α , β أو β , β ألكيل	230 نانومتر
مجموعات α , β , β ألكيل	242 نانومتر

ب- أحماض الكربوكسيل والإسترات Carboxylic acids and esters

في حالة أحماض الكربوكسيل تستخدم القواعد المبينة بالجدول (19) التي بالإضافة إلي الجدول (16) يمكن حساب λ_{max} لها. λ_{max} للأحماض غير المشبعة (α,β) تكون أقل من قيمتها في حالة الكيتونات Ketones، ويمكن أن يكون سبب هذا هو رنين إلكترونات π، n كما هو موضح:

C=C-C(=Ö:)–ÖH

هذا الرنين يقلل قابلية الإلكترون لمجموعة الكربونيل ومن ثم قدرتها على أن تعمل كمستقبل للإلكترونات π في الإيثيلين في الإثارة التي تحتوى على نقل الإلكترونات. حساب القيم المحسوبة والمقاسة يبين مدى أهمية قواعد Nilson's rules.

جدول (19) : قواعد نيلسون Nilson's rules لحساب قمم امتصاص أحماض الكربوكسيل والإستر (ألفا، بيتا) غير المشبعة (في الإيثانول).

(β)(β)C=C(α)COOH   (β)(β)C=C(α)COOR

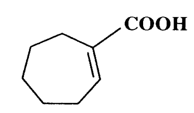
القيمة الأساسية للأحماض والإسترات	
(إحلالات ألفا أوبيتا) ألكيل	208 nm
(إحلالات ألفا وبيتا أو β,β) ألكيل	217 nm
(إحلالات (β, β, α ألكيل	225 nm
رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي خارجي	يضاف 5 nm
رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي داخلي فيحلقة خماسية أو سباعية	يضاف 5 nm

مثال (1):

COOH

ألفا وبيتا دايألكيل	217 nm
الرابطة الزوجية فى حلقة سداسية، لا يضاف شيء	217 nm

مثال (2):



إحلال ألفا وبيتا حمض غير مشبع	217 nm
الرابطة الزوجية C=O طرفية لحلقة سباعية	يضاف 5 nm
الطول الموجي المحسوب	222 nm
الطول الموجي الملحوظ	222 nm

مثال (3):

O

COOH

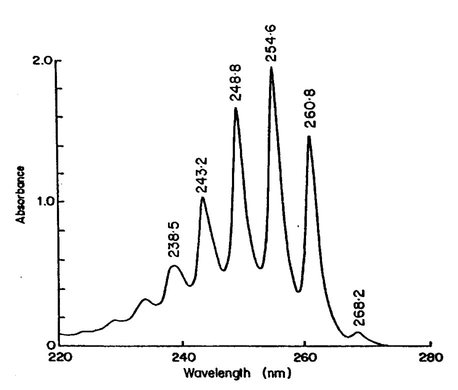
المركب الأساسي	202 nm
مجموعة ألكيل β	12 nm
بقية حلقة γ ، δ	36 nm
رابطة زوجية خارجية	5 nm
رابطة زوجية متبادلة	30 nm
القيمة المحسوبة λ_{max}	285 nm
القيمة الملحوظة λ_{max}	281 nm

8:2 حساب الأطوال الموجية لأشرطة امتصاص المركبات العطرية

1- البنزين ومشـــتقاته أحـــادية الإحـــلال

Benzene and mono substituted derivatives

يعتبر البنزين أبسط المركبات العطرية. ينشأ امتصا ص البنزين نتيجة انتقال إلكترونات π داخل كروموفور البنزين والذي يظهر امتصا صπ^* - π قوى عند **184 nm** **(ε_{max}= 47000)** وعند **202 nm** **(ε_{max} =7400)** (وهذا الامتصاص يسمى الشريط الأولى **Primary band**). يظهر للبنزين أيضا شريط شدته منخفضة في السيكلوهكسان (**ε_{max} = 230**) عند **255 nm** (ويعرف بالشريط الثانوي أو التركيب الدقيق **Secondary or Fine structure band**)، مع سلسلة من أشرطة التركيب الدقيق بين **230 - 270 nm** .



الشكل (39) : طيف البنزين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي.

ويوضح الشكل (39) طيف البنزين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي. إذا استخدم مذيب قطبي أو أدخلت مجموعة وظيفية واحدة على نواة البنزين يختفي التركيب الدقيق ويظهر شريط عريض فقط. والإحلال فى حلقة البنزين يسبب إزاحة

حمراء وزيادة في شدة امتصاص الأشرطة المختلفة. وعلى أى حال، تأثير الإحلال في حلقة البنزين على امتصاصه ليس من السهل اكتشافه. ويبين الجدول (20) أشرطة الامتصاص.

لكي نوضح تأثير الإحلال في حلقة البنزين على الطيف فوق البنفسجي دعنا نقسم مجموعات الإحلال إلي أكسوكرومات وكروموفورات أو إلي مجموعات مانحة للإلكترونات وأخرى جاذبة لها.

جدول (20) : امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لمشتقات البنزين أحادية الإحلال (Ph-R) في الماء أو الكحول (*) أو الهكسان (±).

مجموعة الإحلال	المركب	الطول الموجي للشريط بالنانومتر ومعامل الامتصاص الجزيئي				المذيب
R		الشريط الأولى	ε	الشريط الثانوى	ε	
H	بنزين	203.5	7,400	254	204	*
H	بنزين	204	8,800	254	250	±
$-^{+}NH_3$	أيون الأنيلينيوم	202	7,500	252	260	Dil.HCL
$-CH_3$	التولوين	206.5	7,000	261	225	*
–I	يود وبنزين	207	7,000	258	660	±
–CI	كلوروبنزين	209.5	7,400	263.5	190	*
–OH	فينول	210.5	6,200	270	1,450	*
$-OCH_3$	أنيزول	217	6,400	269	1,480	*
–CN	سيانو بنزين	224	13,000	271	1,000	*
–COOH	حمض البنزويك	230	11,600	273	970	*
$-NH_2$	الأنيلين	230	8,600	280	1,430	*
–O	أيون الفينوكسيد	234	10,500	285	2,700	Dil.NaOH
–SH	ثيوفينول	236	10,000	269	700	±
$-COCH_3$	أسيتوفينون	254.5	9,800	_	_	*
$-CH=CH_2$	ستيرين	248	14,000	282	750	*
$-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-H$	بنزالدهيد	249.5	11,400	_	_	*
$-NO_2$	نيتروبنزين	268.5	7,800	_	_	*

2 – إحلالات الأكسوكرومات Auxochromes Substituents

مجموعات الإحلال التي تحمل إلكترونات غير مرتبطة (إلكترونات n) يمكن أن تسبب إزاحة الأشرطة الأولية والثانوية. نظرا لأن الإلكترونات غير المرتبطة تستطيع زيادة طول نظام π خلال الرنين. عندما تثار أكسوكرومات مثل $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{O}H$ والتي تحتوى على إلكترونات n بالأشعة فوق البنفسجية فإن أحد هذه الإلكترونات سوف ينتقل إلي نواة الفنيل كما يلي:

$$C_6H_5-\ddot{N}R_2 \xrightarrow{h\upsilon} C_6H_5^{-}-\overset{+}{N}R_2$$

وانتقال–الشحنة Charge-Transfer (أو انتقال الإلكترون Electron-Transfer) هذا يؤدى إلي إمكان وجود شريط انتقال – إلكترون جديد فى المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

التفاعل بين إلكترونات n في مجموعة الإحلال وإلكترونات π للحلقة يسبب إزاحة الأشرطة الأولية والثانوية (التركيب الدقيق) للبنزين إلي أطوال موجية أعلى. علاوة على ذلك فإن وجود إلكترونات n فى هذه المركبات يعطى إمكانية للانتقال $n - \pi^*$. إذا أثير إلكترون n إلي π^* فإن الذرة التي سيزاح منها هذا الإلكترون ستصبح ناقصة إلكترونا بينما يكتسب نظام π للحلقة العطرية إلكترونا إضافيا. هذا يسبب فصل شحنة من الجزيء، ويمثل، عامة بالرنين المنتظم كما فى الشكل السابق.

تغير الرقم الهيدروجيني PH، للمركبات الحمضية أو القاعدية يمكن أن يكون له تأثير واضح على أماكن الأشرطة الأولية والثانوية. ويوضح الجدول (21) تأثير تغير PH في المحاليل على أشرطة امتصاص مركبات مشتقات البنزين. فمثلا دعنا نعتبر كيف أن الفرق في ترابط إلكترونات n في الأوساط الحمضية والقاعدية يسبب إزاحة في أشرطة UV للمركبات مثل الفينول Phenols والأنيلين Aniline ...إلخ (جدول 21).

جدول (21) : تأثير الرقم الهيدروجيني على أشرطة الامتصاص (تأثير الوسط الحمضي أو القاعدى).

مجموعة الإحلال	الشريط الأولى		الشريط الثانوى	
⬡	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε
-H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
$-O^-$	235	9,400	287	2,600
$-NH_2$	230	8,600	280	1,430
$-NH_3^+$	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
$-COO^-$	224	8,700	268	560

إلكترونات n في أكسجين الفينول تتفاعل مع إلكترونات الحلقة، هذا يسبب إزاحة أشرطة الامتصاص. إذا ذهبنا من البنزين إلي الفينول، نلاحظ إزاحة فى الشريط الأولى من 203.5 نانومتر إلي 210.5 نانومتر(إزاحة 7 نانومتر). ويزاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلي 270 نانومتر (إزاحة 16 نانومتر). على أي حال، فى أيون الفينوكسيد Phenoxide (أساس الرابطة الزوجية المتبادلة للفينول) يزاح الشريط الأولى من 203.5 نانومتر إلي 235 نانومتر (إزاحة قدرها 31.5 نانومتر)، ويزاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلي 287 نانومتر (إزاحة قدرها 33 نانومتر). وأيضا تزداد شدة امتصاص الشريط الثانوي. فى أيون الفينوكسيد توجد إلكترونات أكثر وهى قادرة على التفاعل مع نظام π العطري أكثر من الفينول.

تتضح حالة عكسية عند مقارنة الأنيلين وأيون الأنيلينيم Anilinium Ion. يظهر الأنيلين إزاحات مماثلة لإزاحات الفينول. عند الذهاب من البنزين إلي الأنيلين يزاح الشريط الأولى من 203.5 نانومتر إلي 230 نانومتر (إزاحة 26.5 نانومتر)، ويزاح الشريط الثانوي من 254 نانومر إلى 280 نانومتر (إزاحة 26 نانومتر). على أي حال، فى حالة أيون الأنيلينيم، لا تلاحظ هذه الإزاحات الكبيرة. فى حالة أيون الأنيلينيم لا يزاح الشريط الأولى أو الثانوى على الإطلاق.

النيتروجين الرباعي فى أيون الأنيلينيم ليس لديه أزواج إلكترونات غير مشاركة لتتفاعل مع نظام π فى البنزين. ونتيجة لذلك يكون طيف أيون الأنيلينيم مشابها دائما لطيف البنزين نفسه.

3- الإحلال بالكروموفور Chromophore Substituents

تحتوى الكروموفورات على إلكترونات π، هذا يجعل من الممكن للالكترونات أن تتفاعل خلال تبادل الروابط الزوجية (الاقتران Conjugation) وينشأ عن هذا التفاعل شريط انتقال إلكترون Electron Transfer ويمكن ملاحظة تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف امتصاص كل منها من الجدول (22).

جدول (22) : تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف الأشعة فوق البنفسجية لكل منهما (المذيب سيكلوهكسان).

المركب	الشريط الأولى أو شريط π-π*		شريط التركيب الدقيق		شريط n-π*	
	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}
بنزين	203.5	7400	254	204	-	-
أسيتلدهايد	180	10,000	-	-	290	17
بنزيلدهايد	244	15,000	280	1,500	328	20
نيتروميثان	201	5000	-	-	271	19
نيتروبنزين	252	10,000	280	1,000	330	125
أسيتوفينون	238	13,000	278	890	320	46

4- مجموعات الإحلال المانحة والجاذبة للإلكترونات

Electron Donating and Electron withdrawing Sibstituants

لتوضيح تأثير الإحلالات ينبغي تقسيم مجموعات الإحلال إلي مجموعات مانحة وأخرى جاذبة للإلكترونات، ويمكن، مثلا، ملاحظة ما يلي من الجدول (20).

1- أي إحلال في حلقة البنزين يسبب، بصرف النظر عن صفته الإلكترونية، إزاحة الشريط الأولى عند 203.5 nm نحو الطول الموجي الأعلى.

2- مجموعات الإحلال الجاذبة للإلكترونات فى الوضع ميتا (metadirecting) مثل:

$-SO_2NH_2$, $-NH_3^+$, $-CO_2^-$, $-CN$, $-COOH$, $-COCH_3$, $-CHO$, $-NO_2$

ليس لها من الناحية العملية أي تأثير على λmax لشريط التركيب الدقيق 254 nm، إلا إذا كانت المجموعة قادرة أيضا على تبادل الروابط الزوجية Conjugation. والمجموعات القادرة على تبادل الروابط الزوجية مع إلكترونات π للنواة هي :

$-NO_2$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-COOH$, $-CN$

3- المجموعات المانحة للإلكترونات (Ortho-Para-Directing) مثل:

O^-، $-NH_2$, $-OCH_3$, $-OH$, $-Br$, $-Cl$, $-CH_3$ ... إلخ.

أو تلك القادرة على تبادل الروابط الزوجية تسبب زيادة في كل من λmax، ςmax لشريط التركيب الدقيق. هذه الزيادة ترتبط مباشرة بالتأثير المانح لإلكترونات مجموعات الإحلال.

5- البنزين ثنائي الإحلال والمركبات العطرية متعددة الحلقة

Disubstituted Benzene and Polycyclic Aromatic Compounds

في حالة مشتقات البنزين ثنائية الإحلال ينبغي أن نأخذ فى الاعتبار تأثير كلتا المجموعتين. ونذكر فيما يلي بعض الأمثلة.

1- نفرض أن المجموعتين في وضع إحلال بارا (Para) بالنسبة لبعضهما وأن إحدى الحالتين التاليتين تتحقق:

أ- المجموعتان من نفس النوع أي كليهما جاذب للإلكترونات أو كليهما مانح للإلكترونات. السلوك الطيفي للبنزين ثنائي الإحلال يكون مماثلا للسلوك الطيفي للبنزين أحادى الإحلال والمجموعة ذات التأثير الأقوى هي التي تحدد مقدار إزاحة الشريط الأولى، فمثلا المجموعة COOH- الجاذبة للإلكترونات تزيح الشريط الأولى للبنزين (الشريط عند 203.5 nm) بمقدار $\Delta\lambda_1$=26.5 (إلي 230 nm في حمض البنزويك) ومجموعة NO_2- (مجموعة أخرى جاذبة) تزيح الشريط بمقدار $\Delta\lambda_1$= 65 nm (إلي 268.5 في نيتروبنزين) ولكن عندما تكون هاتان المجموعتان المتشابهتان فى وضع بارا Para بالنسبة لبعضهما في البنزين ثنائي الإحلال فإن الإزاحة تكون مماثلة فقط للإزاحة التي تشاهد في حالة مشتق البنزين أحادى الإحلال ذي الإزاحة الأكبر Most displaced. وحمضP نيتروبنزويك P-nitrobenzoic acid يمتص عند 264 nm ويمتص P- داى نيتروبنزين P-dinitro benzene عند 266 nm.

ب- إذا كانت إحدى مجموعتي الإحلال مانحة والأخرى جاذبة للإلكترونات يكون مقدار الإزاحة فى الشريط الأولى أكبر من مجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. والإزاحة الزائدة ناتجة عن تفاعلات الرنين من النوع الموضح بالشكل التالي.

فمثلا $\Delta\lambda_1$ للمجموعة NO_2– (مجموعة ساحبة) تساوي 65.0 nm و $\Delta\lambda_2$ للمجموعة NH_2- (مجموعة مانحة) تساوى 26.5 nm، وبالرغم من أن مجموع الإزاحتين $\Delta\lambda_1+\Delta\lambda_2$=65.0+26.5=91.5 nm فإن الإزاحة الملحوظة في حالة P-disubstituted compound تساوى 178.0 nm أي أن الشريط الأولى في P– نيتروأنيلين P-nitroaniline يظهر عند 203.5+178=381.5 nm. ويحتوى الجدول (23) على أمثلة عديدة من ذلك النوع من الإزاحة الكبيرة إلي الطول الموجي الأعلى

(إزاحة حمراء). مثل هذه الإزاحة الكبيرة في البنزين ذي الإحلال بارا **P- substituted benzene** يرجع إلي تفاعل الرنين كما هو موضح بالشكل السابق.

جدول (23) : الأطوال الموجية لحلقات البنزين ثنائية الإحلال [R -C_6H_4-R'].

ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	ε	λ_{max}	موضع الإحلال	R′	R
		2,630	278	6,000	214	O-	-OH	-OH
		4,000	319	11,000	253	O-	-CHO	-OMe
6,000	405	5,000	275	16,000	229	O-	$-NO_2$	$-NH_2$
				2,200	277	m-	-OH	-OH
		2,800	314	8,300	252	m-	-CHO	-OMe
		1,500	373	16,000	235	m-	$-NO_2$	$-NH_2$
				44,000	512	m-	-ph	-ph
		2,700	293	5,100	225	p-	-OH	-OH
				14,800	277	p-	-CHO	-OMe
		16,000	375	5,000	229	p-	$-NO_2$	$-NH_2$
				25,000	228	p-	-ph	-ph

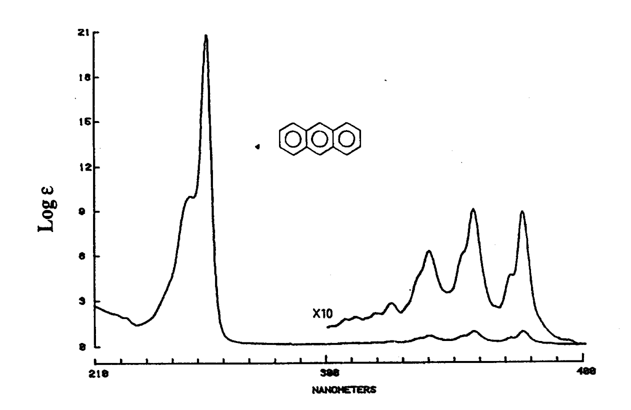
2- نفرض أن مجموعتي الإحلال تكونان إما في الوضع أرثو **Ortho** أو فى الوضع ميتا **Meta** بالنسبة لبعضهما. فى هذه الحالة تكون الإزاحة الملحوظة مساوية تقريبا لمجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. فمثلا $\Delta\lambda$ لمجموعة **OH-** فقط تساوى **7 nm** ولمجموعة **COOH-** فقط تساوى **26.5 nm** وقيمة $\Delta\lambda$ المحسوبة لحمض الأرثوهيدروكسى البنزويك **Hydroxy Benzoic Acid** تساوى **33.5 nm = 26.5 + 7**. القيم الملحوظة لمركبات الأرثو والميتا هي **33.5 nm** و **34 nm** على التوالي. ويعطي الجدول (23) العديد من الأمثلة على هذا

النوع. الانحرافات الصغيرة (أو المعدومة من الناحية العملية)، عن القيم المحسوبة في مركبات الأرثو والميتا توضح أنه لا توجد فرصة لتفاعل رنين كما يحدث عادة في حالة المركبات ثنائية الإحلال في الوضع بارا.

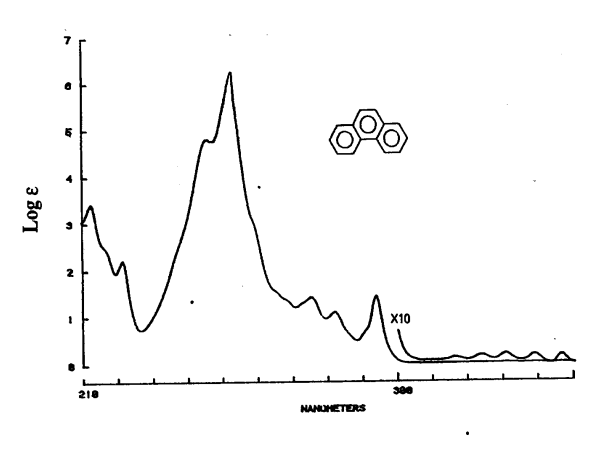
في حالة المركبات العطرية عديدة الحلقة Polycyclic لاتحدث الإزاحة للشريط الأولى وفي التركيب الدقيق (الشريط الثانوي) فقط إلي الطول الموجي الأعلى بل تحدث الإزاحة أيضا للشريط شديد الامتصاص عند 184 nm (الشريط الأولى الثاني) والذي يقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة للبنزين إلي منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة. وهذه الإزاحات ترجع إلي تبادل الروابط الزوجية الممتدة والتي تصبح ممكنة عندما توجد حلقات بنزين إضافية. وتكون الإزاحة غير ذي قيمة عندما لا يكون تبادل الروابط الزوجية ممتداً. يعطي الجدول (24) امتصاصات المركبات عديدة الحلقة. ويبين الشكل (40) أمثلة من أطياف هذه المركبات.

جدول (24) : الأطوال الموجية الأساسية في الطيف الإلكتروني للمركبات العطرية الهيدروكربونية.

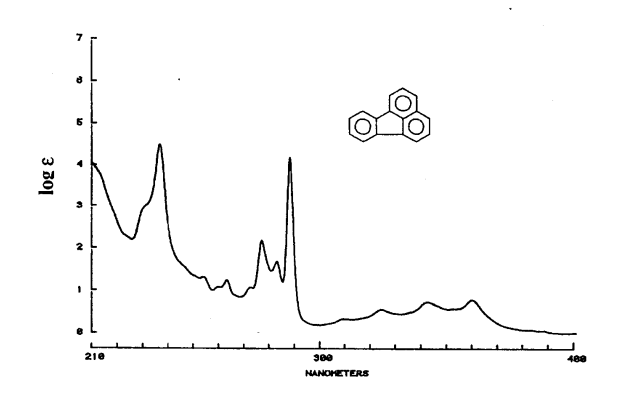
ε_{max}	λmax, nm	ε_{max}	λmax, nm	ε_{max}	λmax, nm	المركب	
230	254	7400	203.5	47,000	184	Benzene	بنزين
316	314	5600	275	110,000	220	Napthalene	نفثالين
*	*	7.900	375	200,000	252	Antharacene	انثراثين
250	330	13,000	295	50,000	252	Phenanthrene	فينثيرين
630	352	50,000	334	89,000	240	Pyrene	بيرين
630	360	13,000	320	141,000	268	Chrysene	كريسين
*	*	11,000	473	130.000	278	Napthacene	نفساسين
		12,600	580			Pentacene	بنتاسين

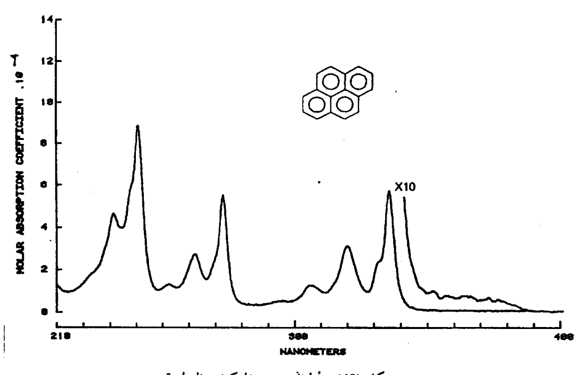


Log ε
X10
NANOMETERS



Log ε
X10
NANOMETERS





شكل (40) : أطياف بعض المركبات العطرية.

Hetero Aromatic Compounds

الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير متجانسة الحلقة تحتوى على مزيج من الانتقالات $\pi - \pi^*$، π، $n - \pi^*$، وطيف هذه المركبات يكون معقدا جدا، وتحليل الانتقالات الناتجة يحتاج إلى معالجات أكثر تقدما والطريقة الشائعة لدراسة مشتقات هذه المركبات هي مقارنة أطيافها بطيف الأنظمة غير المتجانسة الأم **Parent**.

Me Et
N
H
λ_{max} 203 nm (ε, 5670)
(II)

C
OH
N
H O
$\lambda_{max.}$ 262 nm (ε . 12000)

OH
N
H O C
(I)

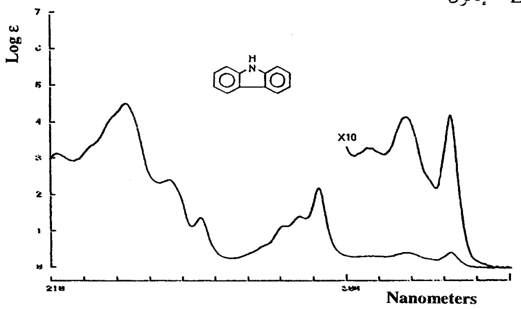
إحلالات الألكيل البسيطة لها تأثيرات ضعيفة على أطياف هذه المركبات، لكن المجموعات القطبية (سواء كانت مانحة أو جاذبة للإلكترون)، من الممكن أن يكون لها تأثيرات قوية تعتمد اعتمادا قويا على أماكن الإحلال بالنسبة للذرة غير المتجانسة. الذرة غير المتجانسة سواء كانت تشبه تلك التي فى البيرول **Pyrole** أو التي فى البيريدين **Pyridine**، تؤدى إلي تأثيرات قوية للإحلال تعتمد على التأثير المانح أو التأثير الجاذب للإلكترون – في مجموعة الإحلال– وعلى نوع الذرة غير المتجانسة وأماكنها بالنسبة لبعضهما. فمثلا أطياف البيرول البسيطة (**I**) والبيرول مع مجموعة إحلال جاذبة للإلكترون (**II**) تظهر مختلفة تماما، حيث يمتص الأول عند **203** نانومتر (**5670** = ε) ويمتص الثاني عند **262** نانومتر (**12000** = ε). وتعزى هذه الإزاحة الكبيرة إلي أن تبادل الروابط الزوجية الناتجة عن زوج الإلكترونات الحر للنيتروجين، خلال حلقة البيرول، إلي مجموعة الكربونيل يزيد طول الكروموفور ويؤدى إلى امتصاص عند طول موجي أعلى، يوضح الجدول (**25**) الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة.كما يبين الشكل (**41**) طيف الكربازول (**Carbazole**).

جدول (25) : الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة.

المركب	المذيب	λ_{max}	logε	λ_{max}	logε	λ_{max}	log ε	λ_{max}	logε	λ_{max}	logε	λ_{max}	logε
بيرول	E	235	2.7 Sh										
فوران	H	207	3.96										
ثايوفين	H	227	3.82	231	3.85	237	3.82	243	3.58				
اندول	H	220	4.42	262	3.80	280	3.75	288	3.61				
كربازول	E	234	4.63	244	4.38	257	4.29	293	4.24	324	3.55	337	3.50
بريدين	H	251	3.30	256	3.28	264	3.17						
كينولين	E	226	4.53	230	4.47	281	3.56	301	3.52	308	3.59		

H = هيكسان

E = إثانول

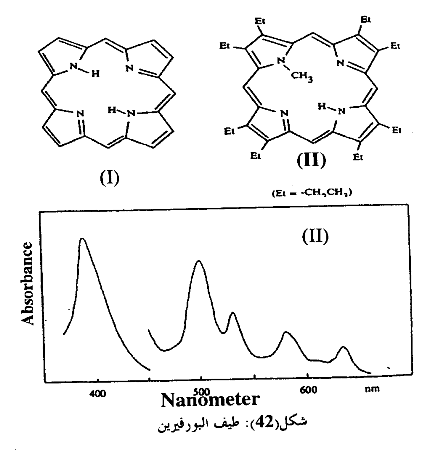


شكل (41) : طيف الكربازول (Carbazole).

إمكانية تكوين الأنظمة المتأرجحة **Tautomeric Systems** يجب أن يؤخذ أيضا بعين الاعتبار. على سبيل المثال 2-هيدروكسى بريدين **2- Hydroxy Pyridine** والذي يتأرجح **Tautomeryse** كلية إلي **2-Pyridones** مع تغيرات واضحة فى الأطياف الإلكترونية.

10:2 أطياف البورفيرينات Porphyrins Spectra

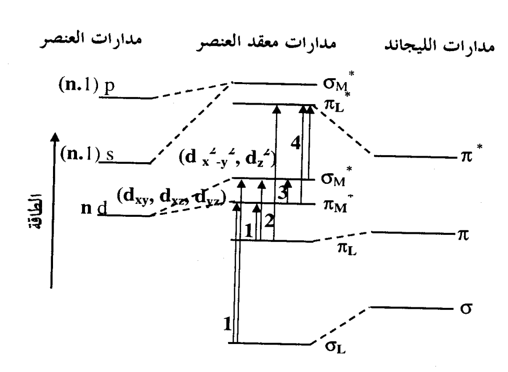
يؤدى تعدد المجاميع الكروموفورية إلي إزاحة الامتصاص الى طول موجي أعلى، فإن الأطياف الإلكترونية تلعب دورا مهما فى التعرف على الكثير من المركبات العضوية الطبيعية التي تحتوى مجاميع كروموفورية معقدة لدرجة أنه يمكن تصنيف الكثير من هذه المركبات إلي طوائفها المختلفة وذلك من واقع الأطياف الإلكترونية. على سبيل المثال مركب البورفيرين **Porphyrin (I)** الذي يعتبر المركب الأم لعديد من المنتجات الطبيعية مثل هيمين الدم وكلوروفيل النبات، يمتص فى منطقة الأشعة المرئية (**400-700** نانومتر)، ويتكون طيفه من أربع أشرطة طيفية تتناقص شدهًا من الأشرطة الطيفية التي تمتص عند طول موجي أقصر بالاتجاه إلي الشريط الذي يمتص عند طول موجي أطول وهكذا، أي أن الشريط الطيفي الذي يقع عند الطول الموجي أعلى هو الأقل شدة. وبالإضافة إلي هذه الأشرطة الطيفية فإنه يظهر فى الطيف الإلكتروني لهذا المركب شريط آخر قوى جدا يسمى **Soret Band**. هذه الخصائص الطيفية لمركب بورفين هي نفس الخصائص لأطياف مئات المركبات التى تحتوى فى بنائها حلقة بورفين. ونورد فى الشكل (**42**) طيف مركب البورفيرين **11** مثالا على الأطياف الإلكترونية لمركبات البورفيرينات.



شكل(42): طيف البورفيرين

11:2 أطياف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية
Absorption Spectra of Transition - Metal Complexes

أطياف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية مفيدة جدا، ذلك لأن هذه المعقدات تعطى معلومات غزيرة عن الأنظمة البيولوجية. ويمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من الانتقالات المختلفة لمعقدات العناصر الانتقالية كما فى الشكل(43).



شكل (43) : مستويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية المختلفة.

-1 الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون فى الغالب متمركزة **Localized** على ذرة العنصر المركزية. وهذه تكون انتقالات بين مدارات **d-orbitals** والتي تحتفظ بخصائص عنصرها بالرغم من ترابط العنصر بالليجاند **Ligand**. هذه الانتقالات ليست قوية جدا ($\varepsilon \sim 10 - 100\ M^{-1}\ cm^{-1}$) حيث إنها غير مسموحة بسبب التماثل. تعتمد أماكن هذه الانتقالات فى الطيف أولا على نوع الليجاند، لكنها عادة تقع فى المنطقة المرئية. يمكن وصفها نظريا بنظرية مجال الليجاند.

2- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون فى الغالب متمركزة على الليجندات وأخرى تكون فى الغالب متمركزة على ذرة العنصر المركزية. وهذه الانتقالات تسمى انتقال الشحنة. ويمكن التمييز بين انتقال الشحنة (ليجاند ← عنصر). **Legand →Metal** وعنصر ← ليجاند **Metal → Legand** حسب ما إذا كانت الإثارة ترفع إلكترونا من مدار له فى الغالب خاصية الليجاند إلي مدار آخر له فى الغالب خاصية العنصر أو العكس. هذه الانتقالات تكون قوية ($\varepsilon \sim 10^4$ M cm^{-1}) وتقع عادة فى منطقة **UV** لكن فى بعض الأحيان تقع فى المنطقة المرئية. ونظرية المدارات الجزيئية ضرورية للتفسير النظري لهذه الانتقالات.

3- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون فى الغالب متمركزة على الليجندات، هذه الانتقالات تشمل المدارات التي تتأثر قليلا فقط بتكوين المعقد. وتسمى انتقالات الليجاند الداخلية **Internal-Legand Transitions** أو انتقالات فى الليجاند **Intra-Legand Transitions** وشدة هذه الانتقالات تخضع لاحتمالات الانتقال، وتقع فى الغالب فى منطقة **UV** حيث تختص أحيانا بأشرطة انتقال الشحنة القوية.

كل من المدارات الجزيئية المترابطة وغير المترابطة لمعقد يحصل عليها بجمع المدارات فى العنصر و الليجاند التي تمتلك نفس التماثل. المدارات المتاحة للعنصر هي مدارات **nd**، **(n+1)s** و **(n+1)p** ومدارات الليجاند المنفردة قد تتحد لتكون مدارات ليجاند بتماثل متنوع و المدارات التي تمتلك التماثل المناسب يمكن عندئذ أن تتفاعل مع مدارات ذرة العنصر.

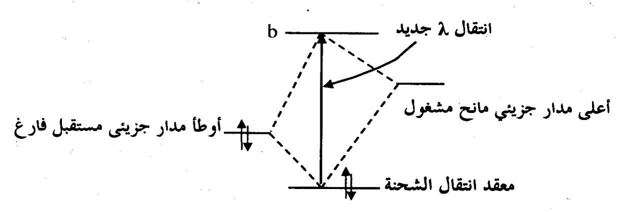
12:2 أطياف امتصاص معقدات انتقال الشحنة
Absorption Spectra of Charge-Transfer Complexes

محاليل اليود لونها بنفسجي بينما تكون هذه المحاليل في البنزين بنية اللون. وعندما يضاف رباعي سيانوإثيلين **Tetracyano-Ethylene (TCNE)**، غير الملون إلى محلول

الأنيلين فى الكلوروفورم (ليس له لون)، يكون الناتج محلولا ذا لون أزرق غامق. وتفسير هذه الإزاحة فى الألوان ينحصر فى تكوين معقدات بين أزواج الجزيئات ويؤدى تكوين المعقد إلى تكوين مدارين جزيئيين جديدين، ومن ثم إلى انتقال إلكتروني جديد. وأشهر هذه المعقدات هي بكرات Picrates الهيدروكربونات العطرية والإيثيرات والأمينات. هذه البكرات تكون مستقرة إلى درجة كافية يمكن فصلها كمواد بلورية بالرغم أن بعض البكرات تكون مستقرة فقط فى المحلول.

ونظرا لأن تكوين هذه المعقدات يشمل انتقال شحنة إلكترونية من جزيء غنى بالإلكترون Alewis-Base Electron-rich molecule (Donor) إلى جزيء ناقص إلكترون (Lewis-Acid Acceptor)، فهي تسمى معقدات انتقال الشحنة.

تكوين الترابط بين أزواج الجزيئات تأتى عندما تتراكب مدارات π المشغولة فى الجزيئات المانحة مع مدارات الجزيء المستقبل الفارغة. والمداران الجزيئيان الجديدان موضحان بالشكل(44).



شكل (44) : يبين الانتقالات الإلكترونية لمعقدات انتقال الشحنة.

أوطأ مدار طاقة جزيئي للمعقد يكون مشغولا فى الحالة الأرضية والانتقالات من هذا المدار الجزيئي إلى المدار الجزيئي الجديد الأعلى هي المسئولة عن أشرطة الامتصاص المتكونة.

عندما يوضع اليود والبنزين (ومشتقاته المثيلية) مع بعضهما بنسبة 1:1 مول يتكون شريط امتصاص جديد. ويفسر ذلك على أن هذا الشريط ينشأ عن معقد انتقال الشحنة

بين الجزيء المانح (البنزين) والجزيء المستقبل (اليود). فى حالة البنزين – يود، λ_{max} للبنزين 255 nm بينما لليود فى الهيكسان قيمة λ_{max} تكون فى المنطقة المرئية عند 500 nm. معقد انتقال الشحنة لديه شريط إضافي قوى عند 600 nm لكن ينتهي إلي المنطقة المرئية ويعدل اللون البنفسجي لليود إلي اللون البني. وبصورة عامة فإن الخليط من المركبات المانحة للإلكترونات والمركبات المستقبلة لها فى المحلول تظهر شريط امتصاص جديد لا يظهر فى محلول أي من المركبين على حدة. ويعزى هذا الشريط إلى المعقد المانح – المستقبل، ويمكن وصف هذا المركب بالتراكيب التالية.

$$DA \leftrightarrow D^{+}A^{-}$$

أيونى   تساهمى

إن القابلية على تكوين معقد انتقال الشحنة وتغير الطاقة فى الانتقال تعتمد على جهد التأين للجزيء المانح D والقابلية الإلكترونية Electron Affinity للجزيء المستقبل A. ويعطى ثابت التفاعل K كالآتي:

$$D + A \leftrightarrow DA$$

$$K = \frac{[DA]}{[D][A]}$$

13:2 الطيف المرئي– اللون فى المركبات

Visible Spectra : Color in Compounds

منطقة الضوء المرئي هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسى الواقع بين الأطوال الموجية 400nm - 750nm . الموجات الضوئية المحدودة بهذه الأطوال الموجية تظهر ملونة للعين البشرية، عندما يرى أى فرد الضوء المتفرق من منشور أو من تأثير التفريق من قوس قزح يعلم أن أحد نهايتي هذا الطيف المرئي بنفسجية والأخرى حمراء، فالضوء ذو الطول الموجي القريب من 400 nm يكون بنفسجي اللون بينما الضوء فى الأطوال الموجية 750 nm يكون أحمر. ويوضح الجدول (26) العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

جدول (26) : يبين العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

لون الضوء الممتص	الطول الموجي للضوء الممتص nm	اللون المنظور
بنفسجي	400	أصفر
أزرق	450	برتقالي
أزرق–أخضر	500	أحمر
أصفر–أخضر	530	أحمر–بنفسجي
أصفر	550	بنفسجي
برتقالي–أحمر	600	أزرق–أخضر
أحمر	700	أخضر

إذا امتصت مادة الضوء المرئي، فإنها تبدو ملونة وإذا لم يحدث ذلك فإنها تبدو بيضاء. المركبات التي تمتص الضوء فى المنطقة المرئية من الطيف لا تظهر اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص، لكن توجد علاقة تبين اللون الملحوظ واللون الممتص. عندما نلاحظ الضوء المنبعث من مصدر ضوئي مثل المصباح أو من طيف انبعاث فإننا نلاحظ اللون المقابل للطول الموجي للضوء المنبعث. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءًا بنفسجيًا يبعث ضوءًا عند النهاية الأعلى لطاقة الطيف المرئي. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءًا أحمر يبعث ضوءًا عند النهاية الصغرى لطاقة الطيف المرئي.

عندما نرى لون جسم معين أو مادة فإننا لا نرى الجسم أو المادة تبعث ضوءا ولكن نرى الضوء المنعكس. واللون الذي تراه أعيننا ليس اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص لكن يكون المكمل له. عندما يسقط ضوء أبيض على جسم فإنه يمتص ضوءا ذا طول موجي معين والباقي من الضوء ينعكس. العين والمخ يسجلان كل الضوء المنعكس كلون مكمل للون الذي امتص. في حالة الأجسام الشفافة أو المحاليل تستقبل العين الضوء النافذ منها. وهنا يمتص ضوء ذو طول موجي معين والضوء الباقي يمر خلال المادة ليصل العين. وكما سبق تسجل العين هذا الضوء النافذ كلون مكمل للضوء الممتص.

14:2 بعض الإرشادات لتعيين تركيب المواد غير المعروفة

Some Guide Lines for the Determination of the Structure of an Organic Unknown

من المعروف أنه لا توجد طريقة تحليلية واحدة يمكن أن تعطينا صورة كاملة عن المركب الكيميائي ولكن كل طريقة تكون مكملة للطرق الأخرى وتضيف إلي الطرق الأخرى مثل أطياف الأشعة تحت الحمراء الوسطى والقريبة والبعيدة – حيود الأشعة السينية – الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة وأطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية... إلخ. لكننا نحاول الحصول على أقصى معلومات ممكنة بربط خصائص الطيف الإلكتروني بالخصائص المميزة لتركيب الجزيء. الدور الأكثر أهمية لطيف الأشعة فوق البنفسجية هو تمكيننا من تحديد نوع الكر وموفور وتقدير مقدار تبادل الروابط الزوجية فى الجزيء غير المعروف. ويمكننا على ذلك بالاستعانة بمجموعة من القواعد التي بها يمكن حساب λ_{max} . بعدئذ نبحث عن نموذج **Model** يحتوى على الكروموفور والذي يعطى طيفا مشابها لطيف الكروموفور المعنى بالدراسة.

يعطي الجدول (27) بعض الإرشادات التي تساعد على التعرف على المركبات غير المعروفة.

جدول (27) : يعطى بعض الإرشادات للتعرف على نوع المركبات.

	الطول الموجي λ_{max}نانومتر	ε_{max}	الانتقال	الكروموفورات المتوقعة	ملاحظات
I	شريط واحد أقل من 220	10000-100 ضعيف – متوسط الشدة	$n-\sigma^*$	الكحوليات– الأمينات–الإيثر– الثايول. لا توجد أنظمة تبادل للروابط الزوجية	لمجموعة $n-\pi^*$ تظهر لمجموعة $C\equiv N$ شريطا ضعيفا فى هذه المنطقة ε < 100
II	شريط واحد 250-360 مع عدم وجود امتصاص في المنطقة 250-200	ضعيف 10-100	$n-\pi^*$	كروموفورات بسيطة ولا توجد روابط زوجية متبادلة. ووجود ذرات نيتروجين أو أكسجين أو كبريت مثل: $C=O$, $C=N$, $N=N$, $-NO_2$, $-COOR$, $-COOH$, $-CONH_2$	

ملاحظات	الكروموفورات المتوقعة	الانتقال	ε_{max}	الطول الموجي λ_{max}نانومتر	
فيالروابط الزوجية المتبادلة λ_{max} (Enones) للانتقال $\pi-\pi^*$ يزاح إلي أطوال موجية أعلى وتزداد أيضا ε إلي أعلى من 10000	كيتونات بسيطة، أحماض-إسترات، أمينات، روابط زوجية متبادلة والمركبات المحتوية على أنظمة π وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة	$n-\pi^*$ $\pi-\pi^*$	ضعيفة 100-1000 قوي 10000	شريطان $\lambda>300$-a $\lambda<250$-b	III
كلما زاد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما زاد الطول الموجي	كيتونات α,β غير مشبعة دائين أو بوليئين	$\pi-\pi^*$	10000-20000	أشرطة قوية λ >210nm	IV
أنظمة عطرية. -عندما يوجد النظام العطري يوجد التركيب الدقيق عند الطول الموجي الأعلى (مذيب غير قطبي) -الإحلال على الحلقة العطرية يزيد الامتصاص إلي أعلى من 10000 وخصوصا إذا كان الإحلال يزيد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة -في المواد العطرية متعددة النوى يظهر شريط ثالث بالقرب من 200نانومتر	أنظمة عطرية	$\pi-\pi$	1000-10000	شريطان بشدة متوسطة λ >200nm	V
-المواد عالية التلوين تحتوى على أنظمة روابط زوجية متبادلة ذات سلسلة طويلة أو كروموفورات عطرية متعددة الحلقة -المركبات غير العضوية يلزم أن تحتوى على الأقل4 أو 5 كروموفورات ذات روابط زوجية متبادلة لكي تمتص في المنطقة المرئية.	المركبات البسيطة الأزو، النيترو، النيتروز، α دايكيتون والمركبات متعددةاليود والبروم تكون أيضا ملونة			الامتصاص في المنطقة المرئية	VI

الأجهزة

Instruments

1:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV- Vis Spectrophotometer

طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عبارة عن مخطط بياني يوضح العلاقة بين طاقة الإشعاع والطول الموجي، وتمثل الطاقة على المحور الصادي والطول الموجي على المحور السيني وتقاس مواقع أشرطة الامتصاص بالنانومتر (أو الميكرومتر) في حين تقاس ارتفاعاتها بالنسبة المئوية للطاقة النافذة أو الطاقة الممتصة. يطلق على الجهاز الذي يستخدم للحصول على هذا الطيف المطياف.

الوحدات الأساسية التي يتكون منها أي مطياف هي:

1- مصدر إشعاع يغطي المنطقة المطلوبة **Source of Radiation**.

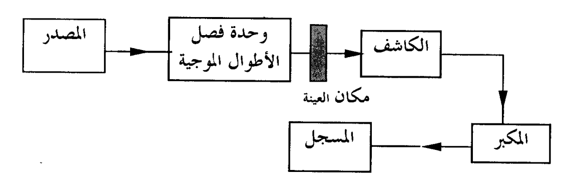
2- وسيلة لاختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية والوحدة المستخدمة لذلك تسمى وحدة فصل الأطوال الموجية **Monochromator**.

3- حوامل لحمل خلايا العينات في مسار حزمة أشعة وحدة فصل الأطوال الموجية **Holders for Sample Cells**

4- وحدة أو وحدات قادرة على قياس شدة حزمة الأشعة النافذة من خلال العينات وهذا ما يسمى الكاشف وهو عبارة عن كاشف ضوئي **P hotodetector**.

5- وحدة تسجيل الكميات المقاسة **Display and Chart Read out**.

الرسم التخطيطي لمكونات المطياف وحيد الحزمة الضوئية مبين بالشكل **(45)**.



شكل (45) : الوحدات الأساسية لمطياف الأشعة فوق البنفسجية.

مصدر الإشعاع Source of Radiation

يستخدم مصدر الإشعاع في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ليغطى المنطقة من **200-800 nm**.

يجب أن يتوفر فى المصدر شرطان: من الضروري أن يولد قدرة كافية وأن يكون خارجه مستقرا أي يجب أن لا تتغير قدرة المصدر على مدى أطواله الموجية.

مصادر الأشعة المرئية Sources of Visible Radiation

يستخدم مصباح فتيل تنجستن - هالوجين (فى غلاف من الكوارتز) كمصدر للضوء المرئي وهذا النوع من المصادر يستخدم في مدى الطول الموجي **320-2500 nm** والطاقة المنبعثة من هذا المصباح تتناسب مع الأس الرابع لفرق الجهد المطبق **Operating Voltage** وهذا يعنى أنه لكي تظل الطاقة الخارجة مستقرة يجب أن يظل فرق الجهد المستخدم مستقرا تماما أيضا. تستخدم منظمات فرق الجهد الإلكترونية أو محولات الجهد الثابتة للتأكد من استقرار فرق الجهد.ومصابيح التنجستن-هالوجين التي تستخدم فى الوقت الحالي تحتوى على كمية صغيرة من اليود في غلاف من الكوارتز يحتوى على فتيل التنجستن. يتفاعل اليود مع التنجستن الغازي المتكون بالتسامي **Sublimation** مكونا WI_2 المتطاير **Volatile**. عندما تصدم جزيئات WI_2 الفتيل تتحلل وتعيد ترسيب التنجستن على الفتيل. وعمر مصباح التنجستن-هالوجين يساوى تقريبا ضعف عمر

مصباح فتيل التنجستن العادي. وكفاءة مصباح التنجستن–هالوجين عالية جدا، خارج هذا المصباح حتى الأشعة فوق البنفسجية، لذا فهو يستخدم في معظم أجهزة المطياف الحديثة.

مصدر الأشعة فوق البنفسجية Source of UV Radiation

يستخدم مصدر قوس الديوتيريوم Deuterium arc sources في المنطقة أقل من 320 nm ليبعث أو يشع طيفا مستمرا أقل من 400nm. وتستخدم فلترات خاصة في مسار الشعاع في حالة استخدام مصباح التنجستن – هلوجين الأقل من 400 nm. وهذه الفلترات مطلوبة لتقليل الأشعة المشتتة التي تصل إلي الكاشف والتي تسبب أخطاء في قيم الامتصاص. ينتج عن الإثارة الكهربائية للديوتيريوم أو الهيدروجين عند ضغط منخفض طيفا مستمرا للأشعة فوق البنفسجية ويتكون هذا الطيف نتيجة تكوين جزيء مثار يتحطم ليعطى صنفين من الذرات وأيضا فوتون الأشعة فوق البنفسجية كما هو موضح أدناه.

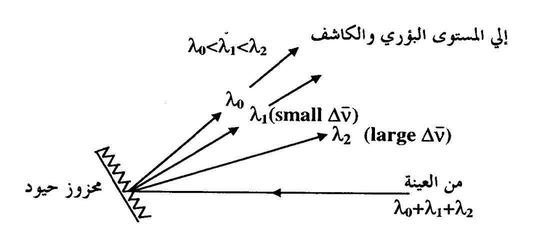
$$D2 = \text{Electrical energy} \text{ --- } D2^* \text{ ----} D' + D'' + h\upsilon$$

مصابيح الديوتيريوم والهيدروجين تبعث أشعة في المدى 160-375 nm وغلاف هذه المصابيح يكون من الكوارتز. وتصنع خلايا العينات من الكوارتز لأن الزجاج يمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من 350 nm.

وحدة فصل الأطوال الموجية Monochromator

تعمل وحدة فصل الأطوال الموجية على اختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية ليمر خلال خلية العينة. وفى معظم الأجهزة الحديثة يستخدم لهذا الغرض محزوز الحيود المبين في الشكل (46). أهم خصائص وحدة فصل الأطوال الموجية هي نطاق المرور Band Path أو اتساع الشريط أي مدى انتشار الأطوال الموجية الخارجة من شق الخروج لأي اتساع للشق. وأحد مساوئ محزوز الحيود هو إمكانية مرور رتب طيفية مختلفة من شق الخروج. ويستخدم عادة فلتر أحمر في طريق الضوء عندما يستخدم محزوز حيود لأعلى من 600 nm للتخلص من نفاذ الرتب الثانية والأعلى منها. هذه المشكلة لا توجد في الأجهزة التي كانت تستخدم فلترات ذات أشرطة ضيقة أو مناشير لاختيار

الأطوال الموجية، ولكن هذه تفتقد خاصية فصل الأطوال الموجية التي تتميز بها محزوزات الحيود.



شكل (46) : محزوز الحيود.

كل وحدات فصل الأطوال الموجية تتكون من المكونات التالية:

1- شق المدخل **Entrance Slit**

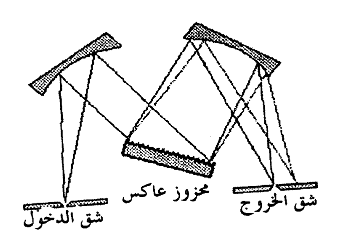
2- عدسة تجميع **Collimating Lens**

3- وحدة تفريق **Dispersing Device**. فى العادة منشور أو محزوز حيود.

4- عدسة لامة (مركزة) **Focusing Lens**

5- شق الخروج **Exit Slit**

تصل الأشعة متعددة الأطوال الموجية إلي وحدة فصل الأطوال الموجية من خلال شق الدخول. تتجمع الحزمة الضوئية ثم بعدئذ تصدم وحدة التفريق بزاوية ما. تنقسم الحزمة الضوئية إلي مركباتها من الأطوال الموجية بواسطة محزوز الحيود أو المنشور. وبتحريك عنصر التفريق أو شق الخروج، تترك أشعة ذات أطوال موجية معينة فقط وحدة فصل الأطوال الموجية خلال شق الخروج.



شكل (47) : كيفية فصل الأطوال الموجية بمحزوز الحيود.

خلية العينة Cuvettes or Cells

تصنع الخلايا من السيليكا للمنطقة فوق البنفسجية و من الزجاج أو البلاستيك في المنطقة المرئية. النوافذ البصرية تكون مصنفرة جيدا ومسطحة ومتوازية ومسار الضوء بين الأسطح الداخلية للنوافذ يكون ثابتا. والخلية التي تستخدم تكون 10 mm (طول المسار) بسعة 3 إلى 4 cm^3 من المحلول. توجد أنواع كثيرة من هذه الخلايا مختلفة فى طول المسار والحجم.

الكاشف Detector

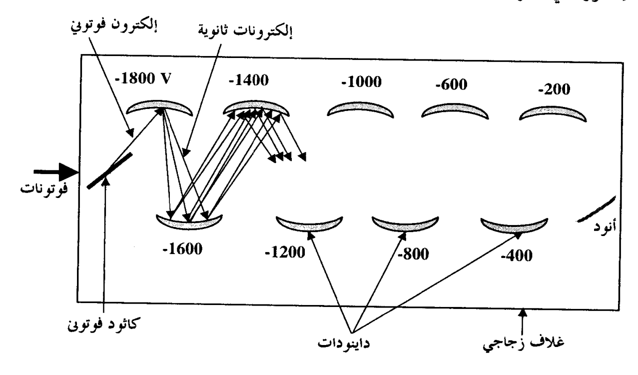
وظيفة الكاشف هي الاستجابة للأشعة الساقطة على أسطحه الحساسة وإعطاء إشارة كهربائية تتناسب مع شدة الأشعة ويستخدم نوعان من الكواشف في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الأنبوب المضاعف الفوتونى Photo Multiplier Tube (PMT)

يتكون الأنبوب المضاعف الفوتونى من كاثود فوتونى Photocathode، يبعث إلكترونات عندما تصدمه الفوتونات، سلسلة من الداينودات Dynodes، كل منها يبعث عددا من الإلكترونات الثانوية وكذلك أنود يجمع هذه الإلكترونات كإشارة خرج Out Put Signal. يصدم فوتون الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية القادم من شق الخروج، الكاثود الفوتونى وهو عبارة عن سطح معدني دالة الشغل له منخفضة Low Work Function (وهى طاقة الشغل اللازمة لانفصال الإلكترون من الطبقة

الحساسة ضوئيا) حتى يسهل انفصال الإلكترونات عند امتصاصها الفوتونات، إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من دالة الشغل ينبعث الإلكترون من الكاثود، ويبين الشكل **(48)** مكونات الأنبوب.

تحتوى الأنبوب على عدد كبير من الإلكترودات (داينودات **Dynodes**) وهى إلكترودات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكترونات إلي الإلكترود الأول ونتيجة لاصطدام الإلكترونات بالإلكترود الأول ينبعث عدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه إلكترونات تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكترود الأول والإلكترود الثاني، ويؤدى اصطدام الإلكترونات بالإلكترود الثاني إلي انبعاث عدد كبير من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثالث. وتكرر هذه العملية على كل إلكترود فى خطوات متتالية وينتج عن هذه المراحل حوالي 10^6 إلي 10^7 إلكترون لكل فوتون من الضوء والتي تصل فى النهاية إلي الأنود، والتيار الناتج يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه. والوقت الذي يستغرق من امتصاص الفوتونات على سطح الكاثود ووصول الإلكترونات إلي الأنود يكون فى حدود 10^{-9} إلي 10^{-8} من الثانية. ويتم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترود إلي آخر والذي يكون فى حدود **57** إلى **150** فولت.



شكل (48) : أنبوب مضاعفة الفوتونات.

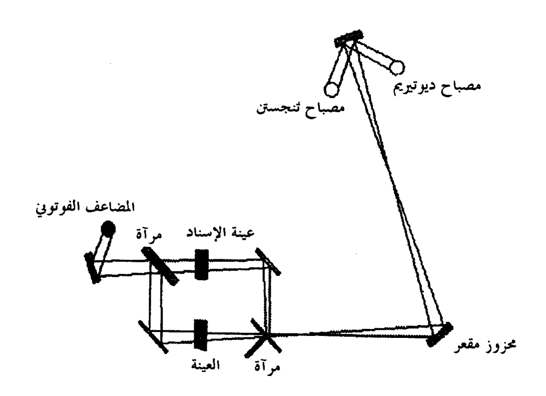
منظومة الوصلة الثنائية (الدايود الفوتونى) Diode Arrays

فى الكواشف أحادية القناة يتم الحصول على الطيف من خلال مسح المدى الكامل للأطوال الموجية وتلك الطريقة يطلق عليها الكاشف أحادى القناة **Single Channel** وهى طريقة تستغرق وقتا طويلا وغير مناسبة خصوصا فى حالة المواد غير المستقرة أو قصيرة العمر. ويمكن كشف مدى كامل من الأطوال الموجية فى نفس الوقت باستخدام كاشف متعدد القنوات. ومنظومة الدايود التي تعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداما لها مميزات كثيرة عن أنبوب المضاعف الفوتونى **Photomultiplier Tube (PMT)**. تتكون المنظومة من **1024** دايود منفرد موضوعة فى المستوى البؤرى لشق الحزمة بحيث أن كل دايود يكشف طولا موجيا يختلف قليلا عن الطول الموجي الذي يكشفه الآخر، وهذا يؤدى إلي ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب فى وقت واحد. يوجد لكل دايود أيضا مكثف تخزين **Storage Capacitor** ومفتاح تشغيل **Switch**.

في الاستخدام يوضع نظام الفوتودايود في المستوى البؤري لوحدة فصل الأطوال الموجية بحيث يقع الطيف على نظام الدايود.

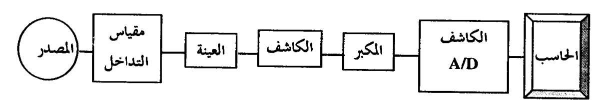
أجهزة ازدواج الشحنة Charge-Coupled Devices (CCDS)

هذه الأجهزة مشابهة لكواشف منظومة الوصلة الثنائية ولكنها تتكون من منظومة المكثفات الفوتونية **Photo Capacitance** بدلا من الوصلة الثنائية والشكل يوضح مخططًا للمسار الضوئي والمكونات الأساسية للمطياف.



2:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بتحويل فورير
Fourier Transforme UV-Vis Spectrometer

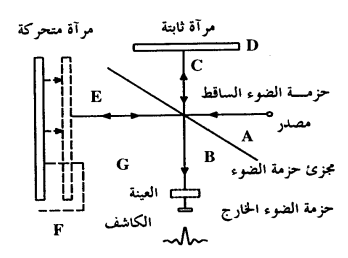
يتضح مما سبق أن مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية السابق يعمل بنظام التفريق نظرا لأن وحدة فصل الأطوال الموجية تتكون من محزوز الحيود وشقى الدخول والخروج. مطياف تحويل فورير يستخدم نظاما يختلف تماما عن نظام التفريق. فى مطياف الأشعة فوق البنفسجية بتحويل فورير **FTUV** يستخدم مقياس التداخل لميكلسون لفصل الأطوال الموجية. وفى مطياف تحويل فورير**FTUV** تمر الأشعة من المصدر إلى العينة من خلال مقياس التداخل قبل وصولها إلى الكاشف، وعند تكبير الإشارات بالمكبر تتحول البيانات إلى أرقام بواسطة **Analog-to-Digital Converter** ثم تنتقل إلى الحاسب حيث يتم تحويل فورير كما هو موضح بالشكل (49).



شكل (49) : الوحدات الأساسية لمطياف FTUV.

مقياس ميكلسون للتداخل **Michelson Interferometer**

يتكون مقياس ميكلسون للتداخل، كما في الشكل (50)، من مرآتين مستويتين موضوعتين على محورين متعامدين إحداهما تتحرك بسرعة ثابته والأخرى ثابته، بالإضافة إلى مجزئ للشعاع عبارة عن لوح نصف مفضض يميل بزاوية 45° على مستوى المرآتين. يسقط ضوء ذو طول موجي واحد من المصدر (A) على المجزئ (B) المصمم على أساس تجزيء الشعاع (A) إلى جزأين ، جزء ينعكس [الشعاع C] إلى المرآة (D) التي تعكسه إلى الخلف مرة أخرى إلى (B)، الجزء الثاني [الشعاع E] ينفذ إلى المرآة المتحركة F التي تعكسه خلفاً إلى (B). ينفذ و يعكس المجزئ الشعاعين السابقين على التوالي مرة ثانية ليتحدا في الشعاع (G) في اتجاه عمودي على انتشار الشعاع (A) ليصل إلى الكاشف.



شكل (50) : مقياس التداخل لميكلسون.

إذا كان الفرق في مسار الشعاع من B إلى المرآتين D و F يساوى مضاعفات العدد الصحيح للطول الموجي أي $s = n\lambda$ حيث n عدد صحيح فإن الشعاعين (G) يتحدان في تداخل بناء ويصـــل الكـــاشف أشعة ذات شدة عالية. أما إذا كـــان الفرق فـــي المسار يســـاوي $s = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ فإن الشعاعين يتحدان في تداخل هدمي ويصل

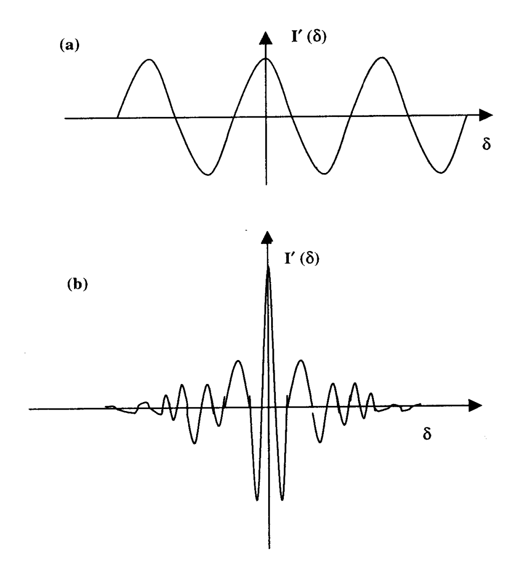
الكاشف أشعة ضعيفة الشدة [يتغير طول المسار بتحريك المرآة المتحركة F]. والمرآة المتحركة F تتحكم في نوع التداخل فيصل الكاشف بالتناوب صور مضيئة ثم معتمة إذا تحركت المرآة (F) ببطء بعدا عن أو قرباً من (B). وتكون الإشارات الصادرة من الكاشف كما هو موضح في الشكل (51). ويكون شكل نموذج التداخل في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي كما في الشكـــل (51.a). أما إذا كان الشعاع الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية يكون نموذج التداخل كما في الشكل (51.b).

يجب أن نذكر أنه لا بد من اختيار مادة المجزئ على أساس منطقة قياس الطيف. المرآة المتحركة هي أهم وحدة في مقياس التداخل فيجب أن تكون حركتها الإتجاهية دقيقة تماماً لكي يمكن مسح مسافتين بحيث يأخذ فرق المسار قيمة محددة.

الفرق فى طول المسارين الضوئيين E , C (نتيجة الحركة الثابتة للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوى 2x، المسافة التي تتحركها المرآة من النقطة التي يكون عندها طول المسارين E,C متساويا. ونظرا لأن مجزئ الحزمة يعكس 50% فإن المسارين الضوئيين E,C سيكون لديهما نفس الشدة عندما يتحدان بعد الانعكاس من المرآة المتحركة (المسار E) أو المرآة الثابتة (المسار C). ويكون فرق المسار بالنسبة للضوء المتجه نحو الكاشف هو $E - C = 2x$. ونتيجة لحركة المرآة المتحركة تعاني الحزمتان تداخلا بناءً أو تداخلا هداما، (شكل 52) وتكون إشارة الكاشف عظمى عندما $2x = n\lambda$ حيث n عدد صحيح، وتكون قيمة صغرى عند ما $2x=(n+1/2)\lambda$. وعندما يكون الطول الموجي الداخل أحاديًا يكون خارج الكاشف موجة جيبية على الصورة:

$$\text{Signal}(X) = A \cos 4\pi x \bar{\upsilon}$$

حيث $\bar{\upsilon}$ العدد الموجي للضوء الساقط



شكل (51) : نموذج تداخل (a) شعاع وحيد الطول الموجي، (b) شعاع متعدد الطول الموجي.

وإذا افترضنا أن السرعة الثابتة للمرآة V(سم/ثانية) فإن $X = Vt$

إذا

$$\text{Signal}(t) = A \cos (4\pi\, v\, \bar{\upsilon}\, t)$$

إذا كان الضوء الساقط متعدد الأطوال الموجية فيكون نموذج التداخل مجموع العديد من الموجات الجيبية ذات الترددات و الأطوار المختلفة.

الإشارة المتولدة من فرق المسار فى مقياس التداخل لضوء أحادى الطول الموجي، طول موجته λ وشدته I هي:

$$I(x)\ \alpha\ I_{\lambda} \cos(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

$$I(x)\alpha\sum_{\lambda=0}^{\lambda=x} I_{\lambda}\cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

وشكل (52) يبين نماذج التداخل.

في الطور
تداخل بناء

=

خارج الطور
تداخل هدام

=

شكل (52) : تداخلات الأمواج.

أهم ميزة في **FTUV** هي سرعة التسجيل حيث يتم الحصول على الطيف بأكمله في صورة التداخل الذي يسجله الكمبيوتر خلال ثانية واحدة وهذا هو زمن التسجيل الفعلي. وحتى لو أضفنا مثلا زمنا للحاسب وزمنا للتسجيل حوالي 15 ثانية فإن مجموع الزمن الذي نحصل فيه على الطيف الكامل يعتبر ضئيلا جدا مقارنة بالزمن الذي يستغرق في الحصول على نفس الطيف في الأجهزة العادية والمميزات الأخرى هي:

1- في الأجهزة العادية يركز الضوء على شق ضيق و يسجل الكاشف صورة هذا الشق، والشق الرقيق يعطى قوة تحليل جيدة حيث سينفذ منه حزمة ضيقة من الأطوال الموجية لتصل إلى الكاشف في أي لحظة لكن كمية الطاقة الكلية التي تمر في الجهاز تكون محدودة ويلزم تكبيرها باستخدام المكبر. في جهاز **FTUV** لا توجد حاجة إلى الشق وهذا يعنى أن كل طاقة المصدر تمر خلال الجهاز والحاجة إلى المكبر تقل. وتعتمد قوة التحليل على حركة المرآة وسعة الكمبيوتر.

2- قوة التحليل في جهاز **FTUV** ثابتة لكل أجزاء الطيف. في أجهزة المنشور ومحزوز الحيود تعتمد قوة التحليل على الزاوية التي يصنعها الشعاع مع المنشور أو المحزوز.

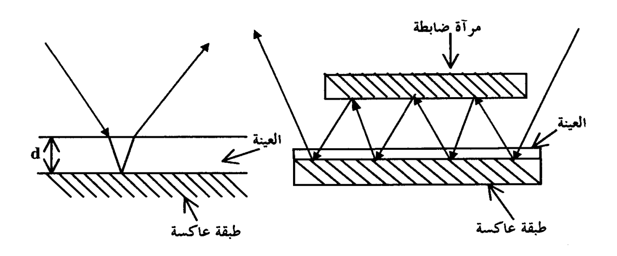
3- وجود الحاسب يساعد على عمليات أخرى مثل تحسين شكل الطيف.

3:3 الانعكاس Reflectance

تستخدم طرق الانعكاس في حالة العينات المعتمة التي لا يمكن قياس أطيافها بطرق النفاذية الاعتيادية. ويطلق على الانعكاس الذي يتم فيه قياس الأشعة المنعكسة من سطح العينة مباشرة الانعكاس الخارجي. لقياس الانعكاس الخارجي للأشعة المنعكسة من السطح لابد إذا أن تكون العينة عاكسة أو تكون ملتصقة من الخلف بمادة عاكسة.

الانعكاس المنظاري Specular Reflectance

في الانعكاس الخارجي تركز الأشعة الساقطة على العينة ويمكن حدوث شكلين من الانعكاسات أحدهما يسمى الانعكاس المنظارى **Specular** والآخر يسمى الانعكاس المنتشر **diffuse**، ويحدث الانعكاس المنظارى عندما تكون زاوية انعكاس الأشعة الساقطة مساوية لزاوية السقوط كما في الشكل (53). كمية الضوء المنعكسة تعتمد على زاوية السقوط ومعامل الانكسار وخشونة السطح وخواص امتصاص العينة. والتطبيق المفيد لهذه الطريقة هو دراسة أسطح الطلاء مثل أسطح المعادن المعالجة، والدهانات والبلمرات .



(a): انعكاس متكرر. (b): انعكاس منظاري

شكل (53) : انعكاس منظارى متكرر.

فى الانعكاس المنظارى ينعكس الضوء من سطح كل جسيم بزاوية انعكاس مساوية لزاوية السقوط. ويمكن وصف هذا الانعكاس بمعادلات فرسنل **Fresnels Equations**. وعندما تساوى زاوية السقوط صفر درجة (سقوط رأسي عمودي على السطح) فإن نسبة القدرة الإشعاعية المنعكسة P_R/P_o تعطى من العلاقة التالية:

$$\frac{P_R}{P_o}=\frac{(n_2-n_1)^2}{(n_2+n_1)^2}$$

حيث n_1, n_2 معاملا الانكسار للوسطين فى حالة المادة التي لا تمتص الأشعة

وإذا كانت $n_1 = 1$ فإن

$$\frac{P_R}{P_o}=\frac{(n_2-1)^2}{(n_2+1)^2}$$

وإذا كانت المادة تمتص الأشعة **Absorbing Materials** فى هذه الحالة يكون معامل الانكسار عددا مركبا $n(1-ik)$ حيث n هو الجزء الحقيقي من العدد المركب، k ثابت الامتصاص، ومن ثم تصبح المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$P_R / P_o = (n_2 - n_1)^2 + (n_2k)^2 / (n_2 + n_1)^2 + (n_2k)^2$$

وقيمة k لمعظم المواد العضوية لاتصل إلي المقدار الكافي الذي يسمح بالحصول على معلومات طيفية مفيدة من مركبة الانعكاس المنظارى، في حالة المواد التي تمتص الأشعة تكون k أكبر من واحد بالقرب من قمة شريط الامتصاص. لمعظم الأملاح غير العضوية التي تحتوى على أيونات الكربونات والنترات والكبريتات والفوسفات...إلخ كلما كانت $(n_2-n_1)^2 \ll k^2$ أو $(n_2+n_1)^2$، كلما اقتربت الانعكاسية من الوحدة (**Unity**). وتعرف أشرطة الانعكاس القوية هذه بأشرطة **Reststrahlen**. في حالة الجزيئات العضوية التي تمتص الأشعة نادرا ما يتعدى أقصى امتصاص للأشرطة 0.3 لذلك تكون $(n_2-n_1)^2 > k^2$. ويمكن تحويل الطيف إلى طيف امتصاص باستخدام تحويل **Kramers-Kronig Transform**.

وينتج عن الانعكاس المنظارى (المنتظم) مايلي:

1- تشويه شكل الشريط

2- أشرطة **Reststrahlen Bands**

3- تتناسب مركبة الانعكاس المنظارى مع معامل الانكسار

4- معامل الانكسار العالي تقابله زيادة فى مركبة الانعكاس المنظارى

الانعكاس المنتشر Diffuse Reflection

عندما تسقط الأشعة على سطح المادة فإنها إما تنفذ أو تمتص أو تنعكس مباشرة كما فى الانعكاس المنظارى أو أنها تنتشر متشتتة فى مساحة واسعة كما في شكل (54). والانعكاسات المنتشرة فى كل الاتجاهات يطلق عليها الانعكاسات المنتشرة. أي أن الانعكاس المنتشر يكون متعدد الشكل فيشمل:

- انعكاس منظارى أو (منتظم) **Specular Reflection:** كما ذكرنا ينعكس الضوء من سطح كل جسيم بزاوية انعكاس مساوية لزاوية السقوط محققا معادلات فرسنل.

- الانعكاس المنتشر **Diffuse Reflection**: الضوء الساقط يتخلل إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قمة العينة بخصائص امتصاص مادة العينة.

- النفاذية المنتشرة **Diffuse Transmission:** الضوء الساقط ينفذ إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قاع العينة بخصائص امتصاص العينة.

تحدث العمليات المختلفة: الانعكاس والانكسار والامتصاص والحيود والتشتت فى نفس الوقت. اقترح **Kubelka** و**Munk** (1931) أنه يمكن وصف قدرة الانعكاس بثابتين علاوة على الثابت **k**، ويطلق على الثابتين ثابت التشتت وثابت الامتصاص. فى الحالة الخاصة التي يكون فيها سمك الطبقة لانهائي أي تكون معتمة تماما، يمكن وصفها بالمعادلة التالية:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

حيث R_∞ الانعكاسية المطلقة **Absolute Reflectance** أي الانعكاسية لطبقة لانهائية السمك. k معامل الامتصاص S معامل التشتت.(R_∞) دالة **Kubelka-Munk**. ويمكن ربط الدالة ($F(R_\infty$ بتركيز العينة كما يلي:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{ac}{s}$$

وهذه المعادلة حالة مقتصرة على المخاليط المخففة التي لا تمتص فيها مادة التخفيف الضوء. ويتم تعديل هذه المعادلة بعد ذلك على الصورة التالية:

$$F(R_\infty) = \frac{a_s c + a_m (1 - c)}{S_s c + S_m (1 - c)}$$

والتي يمكن تطبيقها على مدى واسع من التركيز. وتشير a_s و a_m و S_s و S_m إلي معاملات الامتصاص والتشتت لكل من العينة والوسط على التوالي.

وفى الأغراض العملية يقاس الانعكاس منسوبا لمادة عيارية لا تمتص الأشعة ثم تحول إلي اللوغاريتم العادي للحصول على علاقة خطية تقريبا مع التركيز. أي أن

$$\log R' / R = \log 1 / R + \log R' \approx ac / S$$

حيث R' انعكاسية العينة العيارية R انعكاسية العينة ($R' > R$). فى حالة الأشعة أحادية الطول الموجي، R' تكون ثابتة ويمكن إهمالها.

وإذا تحقق قانون التجميع **Low of Additivity**، فإن المعادلات الثلاثة السابقة يمكن كتابتها للانعكاس المنتشر على الصورة :

$$\log 1 / R \approx 1 / S \ \sum a_i C_i$$

ويمكن صياغة المعادلة قبل الأخيرة على الصورة:

$$C = k + S/a \log 1/R$$

و S لا تكون ثابتة وتعتمد على خواص العينة مثل حجم الجسيمات وكمية الماء الممتصة.

وأهم فوائد الانعكاس المنتشر D R:

1- تحليل المواد غير العاكسة.

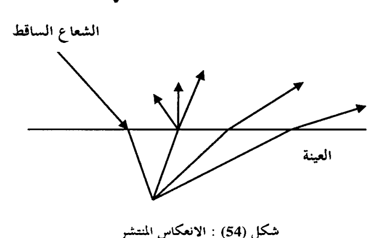
2- تحليل السطوح غير المنتظمة والمواد الجامدة.

3- الطيف يشبه طيف النفاذية.

4- حساسية عالية.

5- مدى واسع من تركيزات العينة.

وتستخدم طريقة الانعكاس بالانتشار في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية منذ عشرات السنين في قياس الألوان والتحاليل الكمية والوصفية. والأجهزة التي تقيس طيف الانعكاس المنتشر بدقة في هذه المنطقة تضم محلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) مع كرة متكاملة (**Integrated Sphere**) لتجميع الأشعة المنعكسة بالانتشار من العينة.



شكل (54) : الانعكاس المنتشر

4:3 الألياف البصرية Fiber Optics

عند قياس طيف مادة ما تمر بثلاث مراحل: إحضار العينة، تسجيل الطيف على الجهاز ثم الحسابات. تتم المرحلتان الأخيرتان داخل المعمل أما العينة فتحتاج فى معظم الحالات إلي تجميعها من مواقع بعيدة ثم نقلها إلى المعمل، وهذه حقيقة سواء كانت العينة دما مسحوبا من مريض أو عينة مأخوذة من خط أنابيب مصنع كيميائي. ولتقليل الجهد والوقت والتجهيزات تطورت وسيلة جديدة لنقل الإشارة من الجهاز إلي العينة وبعدئذ من العينة للمطياف. وهذه الوسيلة لا تسمح فقط بعدم نقل المطياف الحساس من المعمل إلي

موقع العينة بل أيضا تسمح بالقياسات فى البيئات الضارة بالجهاز Hostile Environments وبالفعل تستخدم فى الوقت الحاضر الألياف البصرية على كثير من أجزاء الأطياف الكهرومغناطيسية. وتعمل الألياف البصرية فى مدى المناطق من الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة للأشعة تحت الحمراء القصيرة. وتبذل مجهودات مكثفة لتحسين خصائص هذه الألياف فى مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى. والسبب فى ذلك هو أن الإشارات الضوئية فى المنطقة فوق البنفسجية والمرئية تتوهن كثيرا بسبب التشتت و يتناسب الفقد فى الإشارة مع الأس الرابع لتردد الضوء. ويقل التشتت عند التردد المنخفض فى مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى.

يعتبر الزجاج والسيليكا أنسب مواد للألياف البصرية للضوء فى المنطقة تحت الحمراء القريبة، حيث ينفذ الزجاج الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة من الأشعة تحت الحمراء القريبة (**$30303\ cm^{-1}$** إلي **6024**) أو من **0.33** ميكرومتر إلي **1.66** ميكرومتر. والسيليكا تمد نهاية الطول الموجي الأعلى لهذا المدى إلي **$3000cm^{-1}$** أي **3.3** ميكرومتر. يمتص الزجاج والسيليكا الماء. يتأثر الزجاج بالماء عند **$7200cm^{-1}$** أي **1.4** ميكرومتر والسيليكا عند **$7200cm^{-1}$**و**$3600cm^{-1}$** أي **2.8&1.4** ميكرومتر. ويرجع الامتصاص الأخير فى السيليكا إلي ذبذبة المد لمجموعة **OH** ولذلك يكون الامتصاص قويا جدا.وامتصاص الماء فى الألياف يضعف الإشارة تماما عند الأطوال الموجية أطول من **1.7** ميكرومتر(**$5800cm^{-1}$**).

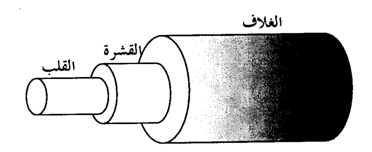
تعمل الألياف البصرية كموجهات للموجة، فكل الضوء الداخل إلى أحد طرفي الليفة يخرج من الطرف الآخر. تتكون الألياف أساسا من طبقتين، قلب مركزي و قشرة خارجية تحيط به كما بالشكل (55)، ويمكن أن يوجد العديد من الطبقات الخارجية الأخرى تعمل كدعامة أو حماية للقلب والقشرة. ويصل الضوء داخل القلب بالانعكاس الكلى الداخلي عند السطح بين القلب والقشرة.كما هو موضح بالشكل (55) فى هذا التمثيل ثنائي البعد ينبغي لكي يتم الانعكاس الكلى أن تكون زاوية سقوط الضوء داخل القلب عند سطح التلامس بين القلب والقشرة أكبر من الزاوية الحرجة θ_c ، وتحدد هذه الزاوية من معاملي انكسار الطبقتين (**n**) طبقا لقانون سنل **Snells'law**

$$\theta c = \sin^{-1} (n_1/n_2)$$

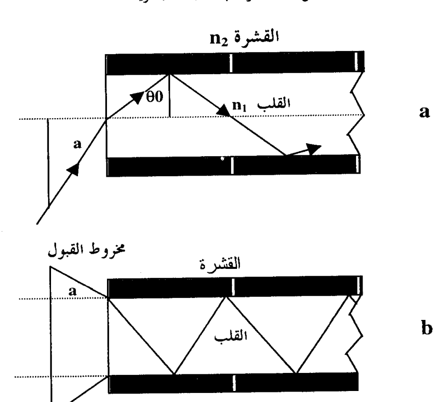
عند زوايا السقوط التي تقل عن **θc** ينفذ جزء من الضوء إلي القشرة.

لكي ينعكس الضوء الداخل إلي أحد نمايتي الليفة انعكاسا كليا عند سطح التلامس بين القلب والقشرة يجب أن تكون زاوية سقوطه أقل من زاوية القبول (a) **AcceptanceAngle** والتي تعرف كما يلي:

$$\text{Sin } a = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$



شكل (55) : تركيب الألياف البصرية.



شكل (55) : يبين a – الزاوية الحرجة b – زاوية القبول.

وتوصف الألياف البصرية من قبل المستخدمين والصانعين بدلالة فتحة عددية Numerical Aperture NA وتساوى:

N A = Sin a

F/ # = 1/2 sin a أو

الفتحة العددية NA هي مقياس لقدرة الليفة على استقبال الضوء. القيم الأكبر من NAتدل على أن الليفة يمكنها أن تقبل الضوء عند زوايا سقوط أكبر من (Grazing angles). زاوية القبول، NA ، # /F لثلاث ألياف تجارية شائعة الاستخدام موضحة بالجدول (28).

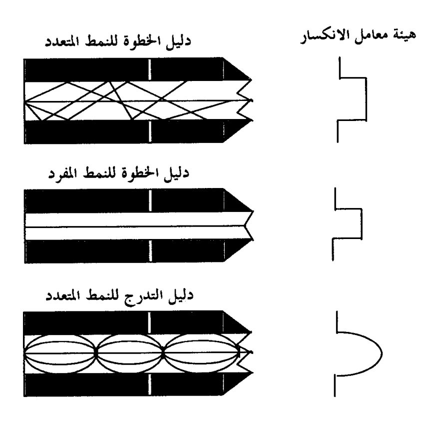
القلب	القشرة	زاوية القبول	NA	F/#
Glass	Glass	68	0.58	0.9
Silica	Polymer	32	0.27	1.9
Silica	Silica	25	0.22	2.3

الانتشار الحقيقي للضوء خلال الألياف يكون أكثر تعقيدا عن ذلك المعرف بالانعكاس الكلى الداخلي باستخدام قانون سنل. الفتحة العددية و المتغيرات الأخرى المعرفة عاليه، مبنية على أساس أن شعاع الضوء يدخل الليفة عند مركز المقطع العرضي تماما (المحور الطولي)، ويمر دائما بعد كل انعكاس من سطح تلامس القلب والقشرة خلال المحور الطولي وهذه الظاهرة نادرا ما تحدث. ويعرف مخروط القبول الحقيقي بقطر القلب كما هو مبين بالشكل (55). يمكن أن تدخل الأشعة الليفة عند أي نقطة فى الوجه النهائي.

كثير من الأشعة عند عبورها الألياف تسلك مسارا لولبيا ويطلق عليها الأشعة المائلة .Skew ray

يعتمد انتشار الأمواج داخل الألياف على حجم القلب و الفتحة العددية NA. والليفة التي تنفذ فقط شعاعا منفردا (أو نمطا) يطلق عليها ليفة النمط المنفرد (single mode fiber) بينما تلك التي تنفذ أشعة كثيرة يطلق عليها ليفة متعددة النمط

(multi mode fiber) والأنواع المختلفة من الألياف موضحة بالشكل (56). يعرف تغير معامل الانكسار عند السطح بين القلب والقشرة بدليل الخطوة (step index). الألياف التي تمتلك قلبا له دليل خطوة كبير تكون متعددة النمط (الأشعة تدخل عند المحور الطولي عند زوايا كثيرة). والألياف التي تمتلك قلبا ذا دليل خطوة صغير تستخدم لحصر النفاذية فى نمط منفرد، أي أن شعاعا فقط يدخل عند زاوية واحدة تماما. وتصنع أيضا الألياف متعددة النمط باستخدام دليل تدرج (Graded index)، الذي يتكون من قلب لديه معامل انكسار يتغير تدريجيا من المركز إلى القشرة.



شكل (56) : يبين النمط الواحد والأنماط المتعددة ودليل التدرج.

أقطار القلب للألياف متعددة النمط تكون فى المدى من 50–600μm وتشتق اسمها من حقيقة أن الضوء يمكن أن يأخذ أحد المسارات العديدة الممكنة فى الليفة. المسارات تختلف فى المسافة بين الانعكاسات الداخلية وفى زوايا الدخول لليفة. الألياف متعددة النمط لا تحتفظ باستقطاب الضوء سوى على طول قصير جدا من الليفة. أقطار

ألياف متعددة النمط تكون كبيرة بدرجة كافية لتسمح بدخول أشعة المصدر فى الليفة. زيادة على ذلك أقطار قلب الألياف متعددة النمط فى المدى من 50-250µm تكون مرنة. عندما يزيد قطر القلب عن 300 µm، يزداد نصف قطر الانحناء الأدنى لليفة وتصبح الليفة أقل مرونة دون تلف.

ألياف النمط المفرد Single Mode Fibers

ألياف النمط المفرد تعتمد اعتمادا قويا على الطول الموجي وتنفذ فقط مدى محدودا من الأطوال الموجية. ومن جهة أخرى، الألياف متعددة النمط والتي ينتشر فيها مئات من الأنماط يمكن أن تستخدم على مدى واسع من الأطوال الموجية.

أقطار قلب ألياف النمط المفرد تكون صغيرة > 20 µm وتحمل فقط نمطا توصيليا واحدا. وتحتفظ باستقطاب الضوء ولكنها صعبة جدا فى الترتيب والاستخدام بالرغم من أن ألياف النمط المفرد ذات أهمية فى تطبيقات الاتصالات.

ينتقل بعض من طاقة الضوء فى الليفة فعليا فى القشرة كما فى القلب. جزء من موجة الضوء النافذ خلال القشرة يطلق على الموجة سريعة الزوال Evanescent Wave. الطاقة فى القشرة تكون نتيجة للحقيقة أن الموجة التي تنعكس عند سطح تلامس القلب والقشرة تدخل بالفعل القشرة قبل أن تنحني bent خلفا إلى القلب. ينشأ عن التداخل بين الحزمة الساقطة والمنعكسة موجة موقوفة فى القشرة Standing wave وتكون عمودية على سطح الانعكاس. الطاقة فى هذه الموجة تقل أسيا من السطح الفاصل، ولكنها تستطيع أن تتفاعل مع القشرة. هذه هى نفس الظاهرة التى تؤدى إلى طيف الانعكاس الكلى الموهن.

يتميز النفاذ خلال الألياف البصرية عادة بتوهين atenuation الضوء الذي يعطى بدلالة ديسيبل (decibels (db أو الامتصاصية مضروبة فى 10. التوهين يعتمد على طول الليفة. لذا يعبر عنه غالبا بوحدة الطول لكل متر db/m أو لكل كيلومتر db/km.

النفاذ فى الألياف البصرية دالة قوية للطول الموجي. معظم ألياف الاتصالات الفعالة تعمل فى المنطقة من 1100-1300 nm. نفاذية الليفة تتبع قانون بير، لكن الامتصاصية يعبر

عنها عادة بالديسيبل لكل كيلومتر Decibels/Km أو ديسيبل لكل متر Decibels/m. والمعادلة التالية تربط بين الشدة الساقطة على الليفة Io و الشدة النافذة It و طول الليفة L (بالمللي متر) و التوهن αF بالديسيبل لكل متر.

$$I_t / I_o = 10^{-0.1\,\alpha F L}$$

الفقد فى الأشعة فوق البنفسجية (UV) يكون عاليا، لذلك تكون الألياف ذات الأطوال القصيرة فى حدود عدد قليل من الأمتار مناسبا من الناحية العملية، بالرغم أن ذلك يكون مكلفا جدا. تمتص السليكا بقوة الأطوال الموجية أعلى من 2.5 μm لذلك يجب تغيير مادة القلب إلى مواد Exotic مثل معادن القلويات و الكالوجينايد Chaleogenides. وفى الوقت الحاضر هذه المواد أيضا مكلفة وتكون مفيدة فقط للأطوال القصيرة فى حدود قليل من الأمتار.

مميزات استخدام الألياف البصرية

1- يمكن دراسة التفاعلات التى تتم على أسطح أو بالقرب من أسطح الالكترود فى الالكتروليت Electrode Surfaces. توضع نهاية المجس المعزولة بغلاف زجاجى مباشرة فى الإلكتروليت Electrolyte ويمكن متابعة التفاعل من أى مكان مناسب.

2- يمكن استخدام مجس الألياف البصرية أيضا فى دراسة عينات موجودة فى ظروف غير ملائمة لوضع العينة فى مكانها بالمطياف. وهذا يشمل على سبيل المثال الدراسات البيولوجية الحية Invivo

3- يمكن استخدام هذا المجس للدراسة فى الظروف التى يطلق عليها الظروف المعادية للطيف- Spectroscopically Hostile Environments - وهذه تشمل، على سبيل المثال، المواد الحارقة والمواد القابلة للتفجير أو السامة أو المشعة، وتحتاج مثل هذه المواد إلى احتياطات خاصة عند التعامل معها. ويمكن أيضا استخدام مجس الألياف البصرية لمتابعة التفاعلات فى الوحدات الكيميائية فى وحدات التصنيع وفى التجارب نصف الصناعية.

4- العينات التي لا يمكن وضعها فى المطياف، وهذه على وجه الخصوص، العينات التي تحتاج إلي ضغط مرتفع أو حرارة عالية أو تكون فى ظروف كيميائية ضارة. بالإضافة يمكن استخدام أكثر من مجس للألياف البصرية فى مطياف واحد.

5- فحص ومراقبة الأنظمة البيولوجية الحية.

6- التحكم في العمليات الكيميائية.

الطرق التجريبية
Experimental Techniques

1:4 تحضير العينات Sample preparation

• عندما نريد تحليل عينة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ينبغى أن نأخذ في الاعتبار:

1- طريقة تحضير العينة
2- ظروف قياس المحلول
3- بارامترات المطياف الواجب استعمالها للقياس

يجب أن تفصل المادة المراد تحليلها وتحول إلي مادة قوية الامتصاص تمتلك أشرطة امتصاص مميزة في منطقة القياس المتاحة. ولابد أن تكون المادة مستقرة ولا تتأثر بظروف المحلول. ينبغي أن لا يوجد تداخل مع المكونات الأخرى الموجودة في المحلول. والنظام لابد أن يتبع قانون بير في مدى واسع من التركيزات، ويجب أن تكون العلاقة الخطية ذات تكرار متطابق **Reproducible** وحساسة لأي تغيرات صغيرة في خصائص الجهاز.

تحضير المحاليل، المذيبات، الخلايا
Solution Preparation, Solvents and Cells

المعالجات المناسبة للحصول على محلول للعينة المراد تعيينها تحددها طبيعة العينة، المكون المراد تعيينه، ونوعيات المركبات الأخرى الموجودة، الدقة المطلوبة والزمن الملائم. نفرض أن لدينا محلولا للمكون الماص، الامتصاص يكون إما خاصية للمحلول الأصلي أو لمشتق كيميائي لهذا المحلول.

الاستقرار والذوبان Stability and Solubility

لكي تكون المادة المراد تحليلها مناسبة للقياس في منطقة الطيف فوق البنفسجي والمرئي ينبغي أن تتوافر فى المحلول المراد قياسه الخصائص التالية:

أ- يكون المركب المراد تحليله مستقرا **Stable** لفترة كافية تسمح لإجراء قياسات دقيقة. من الواضح أنه إذا تغير الامتصاص عند إجراء القياسات فإن النتائج تكون غير دقيقة. وينشأ عدم الاستقرار نتيجة عدة عوامل مثل التأكسد من الهواء، التحلل الفوتو كيميائي أو نتيجة لظروف المحلول مثل المذيب، الرقم الهيدروجيني **PH** والحرارة.

ب- لا تتكون مواد غروية أو مواد غير ذائبة نتيجة التميؤ **Hydrolysis** البطيء أو أي نوع آخر من التفاعل مع المذيب.

التفاعلات التي تؤدى إلي أنظمة غروية أو معلقات من الصعب التحكم فيها وتكون قابلة لتكوين إلكتروليت **Electrolyte** ومكونات أخرى. الإضافات التي تساعد على الاستقرار مثل الأجار **Agar** والجيلاتين تكون كافية جزئيا.

التأثير الرئيسي لوجود الغرويات أو مواد معلقة هو زيادة واضحة في الامتصاص نتيجة تشتت الضوء وحيث إن هذا يعتمد على الطول الموجي، فالتأثير يكون أكثر وضوحا في حالة الأشعة فوق البنفسجية (يعنى أقل من **300 nm**) عن الأطوال الموجية الأعلى في منطقة الضوء المرئي (أعلى من **500 nm**).

اختيار المذيب Choice of Solvent

ينبغي أن يتميز المذيب بالخصائص التالية:

أ- قدرة إذابة عالية.

ب- تفاعل مستقر مع العينة الماصة.

ومن الناحية البصرية لابد أن يكون المذيب ذا نفاذية عالية في منطقة القياس ويكون نقيا.

والماء هو أكثر المذيبات نفاذية وشائع الاستخدام للمواد القابلة للذوبان فيه ولكن لسوء الحظ فإن جزءا صغيرا فقط من المواد العضوية يذوب في الماء وفى هذه الحالة تكون في حاجة إلي المذيبات العضوية. والصعوبة التي يمكن أن تقابلها من الناحية العملية في حالة استخدام الماء في الخلايا المغلقة هي تكوين فقاعات هواء وينشأ عن ذلك خطأ في القياس بسبب تشتت الضوء المار بالخلية. الطريقة المثلى هي استخدام مياه مغلية حديثا (في حينه) للتخلص من تلك الفقاعات. الماء المقطر أو غير المؤين **Deionized** يكون ذا نقاوة كافية، لكن الماء المخزون في أوعية بلاستيكية قد يحتوى على بعض الشوائب التي تمتص الأشعة فوق البنفسجية.

الكحوليات (ميثانول، إيثانول، بروبان **Propane-2-ol**) لديها قدرة عالية على الإذابة وشفافية كافية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ذات التردد المنخفض. كما أن الهيكسان والسيكلوهيكسان لهما أيضا شفافية كافية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ولكن يجب تنقيتها من البنزين قبل الاستعمال (بتمريرها على عمود من السيليكا أو هزها **Shaking**) بحمض الكبريتيك والبدائل هي استخدام مذيبات نقية.

المذيبات مثل: الميثان ثلاثي الكلور **Trichloromethane**, الميثان رباعي الكلور **Tetrachloromethane**,داى إثيل إيثر**Diethyl Ether** داى بيوتيل كاربيتول **Dibutyl Carbitol,** هي شائعة الاستخدام في تجارب استخلاصات المذيبات، وبالذات في معقدات المعادن، لكن شفافيتها محدودة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية الأقل من **Diethyl Ether.300nm** داى إثيل إيثر هو أيضا غير مناسب لأن لديه تطاير عال. حد الشفافية **Cut-Off** الفعلي للمذيبات في المنطقة فوق البنفسجية موضح بالجدول (**29**).

جدول (29) : حد امتصاص المذيبات.

المذيب	الطول الموجي بالنانومتر
هيكسان	199
هيبتان	200
إيزوكتان	202
داى إثيل إيثر	205
إيثانول	207
بروبين -2-01	209
ميثانول	210
سيكلوهيكسان	212
إسيتونيتريل	213
دايوكسان	216
داىكلوروميثان	233
تتراهيدروفوران	238
تراىكلوروميثان	247
تتراكلوروميثان	257
داىميثيل سلفوكسيد	270
داىميثيل فورماميد	271
بنزين	280
بريدين	306
بروبانون	331

خلية العينة Sample Cells

كما أشرنا من قبل تصنع خلايا المنطقة المرئية من الزجاج (أو من بلاستيك شفاف في حالة قياس المحاليل المائية). ولكن بالنسبة للقياس في منطقة الأشعة فوق البنفسجية أقل من 330 nm يستخدم الكوارتز أو السيليكا المنصهرة إذا لزم الأمر وتصنف الخلايا حسب نوعها، المادة المصنوعة منها، طول المسار الضوئي وأبعادها. ويمكن تقسيم هذه الخلايا إلي:

1- خلايا عينات **Sampling Cells**

2- خلايا تدفق **Flow Cells**

3- خلايا مستطيلة **Rectangular Cells**

خلايا العينات مزودة بأنابيب بحيث تملأ وتفرغ بالضغط أو التفريغ دون رفعها من الجهاز. عادة لابد من تفريغها كاملة قبل إعادة ملئها. وهذا النوع من الخلايا يستخدم فى الغالب عندما يراد تحليل عدد كبير من العينات المتماثلة المحتوية على محاليل مستقرة. بعض الأجهزة بها قطع معينة لملأ وتفريغ الخلايا أوتوماتيكيا. وخلايا التدفق **Flowcells** تستخدم فى عمليات الانسياب المستمر وتصمم بحيث أن كل عينة تحل بالكامل محل السابقة. وتستخدم في حالة العينات المتغيرة باستمرار، كما في وحدة الكروماتوجرافى **hplc** من نوع **Auto Analyses**. الخلايا المستطيلة **Rectangular** هي خلايا بسيطة تملأ وتفرغ يدويا، ويمكن رفعها أو عدم رفعها من الجهاز عند إعادة ملئها. والخلية الشائعة **10 mm** هي من هذا النوع.

2:4 قانون بير–لامبرت The Beer-Lambert Law

يعد قياس امتصاص المجموعات الكيميائية فى المحاليل للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، من أهم الطرق الواسعة الاستخدام فى التحاليل الكمية المستخدمة فى معامل التحاليل. وأساسيات هذه القياسات هي:

1- ينبغي أن تكون المجموعات الكيميائية الماصة موجودة بكميات مناسبة.

2- اختيار الطول الموجي المناسب لكي تحصل على القياسات الدقيقة للمجموعات الكيميائية الماصة.

3- تعيين النسبة بين شدة الأشعة المارة خلال سمك معين للمحلول المحتوى على المجموعات الكيميائية المراد تحليلها وشدة نفس حزمة الأشعة النافذة من نفس المذيب خلال خلية الإسناد **Reference Cell**.

عندما تنفذ الأشعة من المحلول تكون شدة الأشعة النافذة **I**. وشدة الأشعة النافذة من المذيب النقي I_o.

تعرف نسبة شدة الأشعة النافذة من خلية العينة إلي شدة الأشعة النافذة من خلية المذيب (I / I_o) بالنفاذية (T)

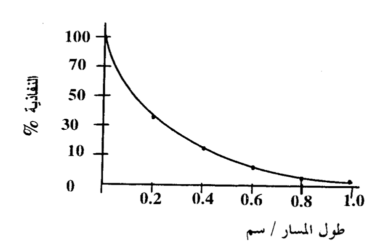
Transmittance (T) = I / I₀

وفي أغلب الأحوال تقاس T % بدلا من T لأن المطياف يعاير على هذا الأساس

$$\% T = 100 T = 100 I / I_0$$

والعلاقة بين T % وسمك المحلول موضحة بالشكل (57). وللحصول على علاقة خطية ينبغي الحصول على دالة لوغاريتمية للنفاذية ومن ذلك نحصل على تعريف الامتصاصية Absorbance A كما يلي:

$$A = Log I_0 / I = Log (1/ T)$$
$$A = Log (100/ \% T)$$



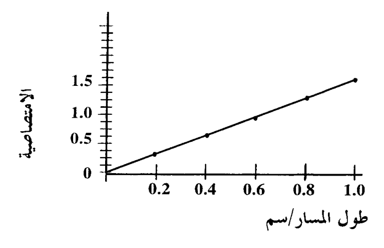
شكل (57) : العلاقة بين T% وسمك العينة.

وتكون العلاقة بين A وسمك العينة خطية كما في الشكل (58).

المعالجة السابقة تكون في حالة تركيز ثابت للمحلول ولكن قانون بير ينص على أن الامتصاصية تعتمد على كمية المجموعات الكيميائية الماصة في مسار الضوء خلال الخلية مما يعني أن الامتصاص يتأثر بكل من التركيز C والسمك l وقانونا لامبيرت وبير (1760 و1852م على التوالي) يطبقان بدقة فقط للضوء وحيد الطول الموجي (طول موجي واحد) ويعتمد على تجانس النظام الماص (المحلول أو الجامد المار من خلاله الضوء). ويمكن ضم قانوني لامبيرت– بير في قانون واحد بسيط كما يلي:

$$A = acl$$

حيث a ثابت التناسب ويعرف Absorptivity معامل الامتصاص. ومعامل الامتصاص ثابت لمركب معين فى مذيب معين عند طول موجي معين، ولكن يمكن أن يأخذ قيما عددية مختلفة حسب الوحدات المستخدمة.



شكل (58) : العلاقة بين الامتصاصية A وسمك العينة.

وعندما يكون التركيز c بالمول لكل لتر وسمك الخلية بالسنتيمتر يسمى معامل الامتصاص المولارى ويعبر عنه بالرمز ε أي أن تصبح A:

$$A = \varepsilon cl$$

وإذا كان الوزن الجزيئى للمركب غير معروف فلا يمكن حساب ε، فى هذه الحالة يكون التعبير المناسب $A = acl$ حيث يكون التركيز بالجرام لكل لتر (gl^{-1})، وكان التعبير المستخدم قديما هو $E^{1\%}_{1cm}$ أي E واحد سنتيمتر واحد فى المائة، وتعرف كالآتي:

$$E^{1\%}_{1cm} = A / cl$$

حيث c فى هذه الحالة التركيز $g/100\ Cm^3$ وبناء على ذلك فإن :

$$\varepsilon = 10^{-1} \times E^{1\%}_{1cm} \times M_r$$

حيث M_r هي الوزن الجزيئى للمركب أو Relative Molecular Mass.

ولكي يمكن تطبيق قانون بير لتعيين تركيز مركب من طيف امتصاصه يتحتم أن يكون لدينا سمك العينة وتعيين قيمة معامل الامتصاص باستخدام سلسلة من العينات

المعروف تركيزها.وطبقا لقانون بير تتغير شدة الامتصاص خطيا مع التركيز، ولكن فى كثير من الحالات لا تتحقق هذه العلاقة، فمثلا تغيير التركيز يمكن أن ينشأ عنه تغير فى طبيعة نوع الجزيئات الماصة أو يتسبب فى حدوث تفاعل بين هذه الجزيئات وخصوصا عند التركيزات العالية. فى حالة التركيزات العالية يتغير معامل الامتصاص نتيجة التجاذب الالكتروستاتيكى بين الجزيئات. ويتحقق قانون بير فقط عندما يكون الضوء أحادى الطول الموجي لأن قيمة معامل الامتصاص لا يكون دقيقا إلا إذا كان الضوء أحادى الطول الموجي. وتشتت الضوء أو انعكاسه من سطح الخلايا يؤثر كثيرا على هذه العلاقة وينبغى تفادى حدوث تشتت أو انعكاس للضوء الساقط على العينة.

ينبغي أولا عند تطبيق هذا القانون البسيط لتعين نوع المكون الكيميائي، وتركيزه فى محلول غير معروف، عمل منحنى عياريا للامتصاصية مقابل تركيز المكون الكيميائي فى المحلول باستخدام محاليل قياسية بتركيزات معروفة للمكون الكيميائي. من هذا المنحنى يمكن تعين امتصاصية المكون الكيميائي (A) وتعين التركيز.

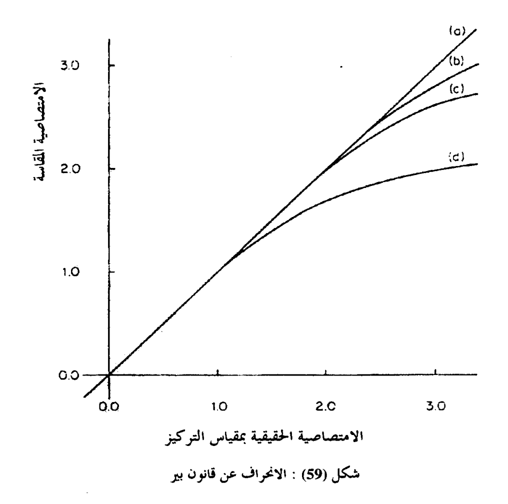
ونستخلص مما سبق أنه لكي يتحقق قانون بير- لامبرت الذي ينص على: تتناسب امتصاصية المحلول تناسبا طرديا مع طول المسار وتركيز المجموعة الماصة، يجب أن يتحقق الآتي:

أ- يكون المحلول متجانس التركيب.

ب- يستخدم ضوء وحيد الطول الموجي.

ج- يكون تركيز المجموعة الماصة منخفضا.

ولكن من الناحية العملية لاتصل إلى التناسب الخطى وتكون منحنيات المعايرة غير خطية، ويكون الانحراف عن الخط المستقيم كبيرا عند التركيزات العالية، كما هو موضح فى الشكل (59).



شكل (59) : الانحراف عن قانون بير

عدم تجانس التركيب مشكلة سهلة يمكن التغلب عليها ولن نتعرض لها فى مناقشتنا.

يوجد ثلاثة عوامل سوف نأخذها فى الاعتبار وهى:

1- تأثير التركيز والرقم الهيدروجيني

Effect of Concentration and PH

لا يوجد تأثير يذكر للتركيز إذا كان أقل من **0.01 mol dm^{-3}** أما فى حالة التركيز الأعلى من ذلك، يكون لتغير معامل الانكسار، وتأثير التفاعلات بين الجزيئات والمجموعات الأيونية على توزيع شحنة المجموعات الماصة، تأثيرا واضحا على معامل الامتصاص وهكذا يؤدى إلى انحرافات موجبة أو سالبة فى العلاقة الخطية. ومن المهم أن نضع فى أذهاننا أيضا تأثير تغير **PH** على الاتزان الكيميائي والذي بدوره يؤثر على معامل الامتصاص.

2- الجهاز وعرض الشريط الطيفي
Instrument and Spectral Band Width

العمل المثالي لوحدة فصل الأطوال الموجية فى المطياف هو اختيار أشعة وحيدة الطول الموجي فى مدى معين، ولكن عمليا هذا لا يتحقق وبدلا من اختيار طول موجي واحد فإن الشعاع المار يكون له قيم مختلفة على جانبي القيمة المطلوبة وعرض شريط الجهاز يقابل عرض الشريط النافذ عند منتصف القيمة العظمى للنفاذية. مقدار عرض شريط الجهاز المنتقى بالجهاز يمكن أن يؤثر على مستوى التشويش **Noise Level** وقوة التحليل الطيفي والامتصاصية. ويعتبر التأثير على الامتصاصية هو أهم العوامل فى التحليل الكمي. والتأثير هو دالة لنسبة عرض شريط الجهاز إلى عرض الشريط الطيفي للعينة التي يتم قياسها. القيم المثلى للتأثيرعلى قيم الامتصاصية هي:

النسبة :	عرض شريط الجهاز / عرض شريط العينة	.1	.25	.5	1.0	1.5
معامل الامتصاصية		1.0	0.96	0.87	0.66	0.55

هذا الجدول يوضح أنه لأي عرض لشريط الجهاز،يكون التأثير أكثر وضوحا فى حالة المواد التي تمتلك أشرطة امتصاص حادة فى منطقة الضوء المرئي وفوق البنفسجي(على سبيل المثال البنزين ومشتقاته). والبيانات تبين أيضا أن عرض شريط الجهاز يحتاج إلي أن يكون أقل ×10 (10 مرات) من عرض الشريط الطيفي للعينة المراد قياسها، إذا كنا نرغب فى الحصول على قيم دقيقة للامتصاصية. وهذا مهم جدا لأنه إذا كانت النسبة(عرض شريط الجهاز/عرض شريط العينة) لا تقل عن **0.1** فإن قانون بير-لامبرت لن يتحقق وسيحدث انحراف سالب. القياسات التي تتم على الجانب المائل لشريط الامتصاص ستتأثر أكثر بعرض شريط الجهاز الأكبر نسبيا.

3- الشعاع الشارد **Stray Radiation**

عند وضع وحدة فصل الأطوال الموجية لتمرير أشعة ذات طول موجي معين فإننا نرغب فى منع الأشعة فى المدى الأعلى أو الأقل من الطول الموجي من الوصول إلي

الكاشف. إذا كان الجهاز عند مستوى ضوء شارد 0.1% فإنه يمكننا فقط إيقاف 99.9% من الشعاع غير المرغوب فيه من الوصول إلي الكاشف. والمعادلة التي تربط الامتصاصية والنسبة المئوية للنفاذية (T%) هي:

$$A = \log \frac{100}{\%T}$$

إذا اعتبرنا أن S هي الضوء الشارد % تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$A = \log\left\{ \frac{100+S}{\%T+S} \right\}$$

هذا يعنى أن قيم الامتصاصية تنخفض بوجود الضوء الشارد وأن مقدار الانخفاض يصبح أكثر فاعلية عند القيم العالية للامتصاصية ويظهر هذا فى شكل (59) الذي يبين الانحراف السالب الظاهري عن قانون بير_لامبرت نتيجة للشعاع الشارد. ويتضح من الشكل أن:

(a) $S = 0\%$ (b) $S = 0.05\%$

(c) $S = 0.1\%$ (d) $S = 1\%$

تحضير محاليل قياسية (عيارية)

Preparation of Standard Solutions

نبدأ أولا بتحضير مخزون من المحلول بإذابة كمية من المادة (ولتكن 100 ملليجرام) فى المذيب المناسب (نعتبره الماء) وليكن حجم المذيب $250\ cm^3$ فى قارورة مدرجة. نحضر سلسلة من المحاليل القياسية بتخفيف المحلول بالطريقة التالية:

المحلول	A	B	C	D	E
حجم المخزون	2	4	6	8	10
الحجم النهائي للمحلول المخفف	50	50	50	50	50

بداية نحسب تركيز المحلول المخزون $mg\ dm^{-3}$

0.1 جرام من المادة فى $250\ cm^3$ = $0.100 \times 4\ g\ dm^{-3}$

= $0.400\ g\ dm^{-3}$

= $400\ mg\ dm^{-3}$

بالنسبة للمحاليل $2\ cm^3$ المخففة إلي $50\ cm^3$ = $400 \times 2/50$ = $800/50$

= $16 mg\ dm^{-3}$

إذا كمية المادة فى المحاليل هي:

المحلول		A	B	C	D	E
التركيز	$mg . dm^{-3}$	16	32	48	64	80

3:4 التحليل الكمي Quantitative Analysis

يعتبر الطيف فوق البنفسجي والمرئي طريقة تحليلية كمية وهذه الطريقة مبنية على أساس أن المادة تحقق قانون بير فى مدى التركيزات المطلوب دراستها، وقد ذكرنا أنه ينبغي أولا عمل منحنى عياري بين لوغاريتم النفاذية أو الامتصاصية مقابل التركيز المولارى وتعيين تركيز المركبات غير المعروفة بإيجاد التركيز المقابل للامتصاصية المقاسة أو النفاذية المقاسة للعينة المجهولة.

حيث إن $A = \varepsilon c l$ عند الطول الموجي λ تكون الامتصاصية A' عند الطول الموجي λ' هى:

$$A' = \varepsilon'_1 c_1 l + \varepsilon'_2 c_2 l$$

عند طول موجي آخر λ'' تكون الامتصاصية A''

$$A'' = \varepsilon''_1 c_1 l + \varepsilon''_2 c_2 l$$

حيث A' و A'' تمثلان الامتصاصية عند الطول الموجي λ' و λ'' على التوالي و ε'_1 و ε''_1 تمثلان معامل الامتصاص المولارى عند λ' و λ'' على التوالي. والترقيم 1و2 يشيران إلي مادتين فى الخليط وl تمثل سمك الخلية الداخلي. ويختار طولان موجيان λ' و λ'' بحيث تكون النسبة $\varepsilon'_1/\varepsilon'_2$ فى حالة عظمى وفى الحالة الثانية تكون $\varepsilon''_1/\varepsilon''_2$ صغرى . تصبح تركيزات المكونين الكيميائيين فى الخليط كما يلي:

$$c_1 = -(\varepsilon''_2 A' - \varepsilon'_2 A'') / l(\varepsilon''_1 \varepsilon'_2 - \varepsilon'_1 \varepsilon''_2)$$
$$c_2 = -(\varepsilon''_1 A' - \varepsilon'_1 A'') / l(\varepsilon''_1 \varepsilon'_2 - \varepsilon'_1 \varepsilon''_2)$$

ويمكن تطبيق هذه الطريقة على المخاليط متعددة المكونات.

الشروط اللازمة لتحقيق هذه الطريقة هي: امتصاصية المكونات فى الخليط تكون مجمعة (مضافة) Additive، كل مكون يجب أن يحقق قانون بير عند كل الأطوال الموجية للقياس.

عدد الأطوال الموجية المستخدمة فى التحاليل يجب على الأقل أن تساوى عدد المكونات، فمثلا: 3 أطوال موجية لثلاثة مكونات، عدد n طول موجي لعدد مكونات n.

بعد تحقيق هذه الشروط تكون ثلاث معادلات ونحلها بالطرق السابقة فى حالة المخاليط الثنائية

$$A' = \varepsilon'_1 c_1 l + \varepsilon'_2 c_2 l + \varepsilon'_3 c_3 l$$

$$A'' = \varepsilon''_1 c_1 l + \varepsilon''_2 c_2 l + \varepsilon''_3 c_3 l$$

$$A''' = \varepsilon'''_1 c_1 l + \varepsilon'''_2 c_2 l + \varepsilon'''_3 c_3 l$$

حيث إن طول المسار واحد فيمكن إلقاء هذا المقدار وأيضا

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1$$

$$\% \, c_1 = c_{1\,(100)} / c_1 + c_2 + c_3$$

$$\% \, c_1 = A' / \varepsilon'_{(100)} / A'/\varepsilon' + A''/\varepsilon'' + A'''/\varepsilon'''$$

حيث إن ε معروفة لكل مركب ويمكن قياس الامتصاصية، فيمكن تعين تركيز المركبات الثلاثة.

مثال(1):

احسب ما يلي:

أ- قيمة الامتصاصية A لسائل ينفذ 12% من الأشعة الساقطة عليه.

ب- النسبة المئوية للأشعة النافذة لمحلول قيمة A (absorbance) له 0.55.

ج- أوجد قيمة الامتصاصية (absorbance) لسائل تركيزه $0.0007 mol\ dm^{-3}$ وسمك الخلية 2cm ومعامل الامتصاص المولارى $650\ dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

الحل :

أ-

$$A = \log\frac{1}{T} = \log\frac{I_o}{I} = \varepsilon cl$$

$$A = \log\frac{100}{12} = \log 8.333 = 0.92$$

$$\frac{\log 100}{1} = \log 3.548 = \frac{\log 100}{I} = 0.55$$

ب-

$$I = \frac{100}{3.548} = 28\%$$

ج-

$$A = 650 \times 0.00070 \times 2 = 0.91$$

مثال(2):

احسب التركيز بوحدات $mg\ dm^{-3}$ لمحلول كل من المركبين A, B والسمك يساوى 1cm.

A	ε	Mr	المركب
0.10	1000	250	A
0.1	100 000	250	B

الحل :

المركب A

$$A = \varepsilon cl \qquad \therefore C = \frac{A}{\varepsilon l}$$

$$C = \frac{0.1}{1000 \times 1} = 1 \times 10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

$$\therefore C = 250 \times 10^{-4}\ g\ dm^{-3} = 25\ mg\ dm^{-3}$$

المركب B

$$C = \frac{0.1}{100000 \times 1} = 1 \times 10^{-6}\ mol\ dm^{-3} = 250 \times 10^{-6}\ g\ dm^{-3}$$

$$= 25 \times 10^{-2}\ mg\ dm^{-3}$$

من الواضح أنه كلما زاد معامل الامتصاص المولارى قل التركيز.

مثال(3):

الطول الموجي λ_{max} لمركب $\beta\&\alpha$ كيتون غير مشبع وزنه الجزيئي 110 يساوي λ_{max}=215nm، ε_{max}=10000. الامتصاصية A لمحلول هذا الكيتون تساوي A=2.0 في خلية سمكها 1mm. احسب تركيز الكيتون في المحلول معبرا عنه بالجرام لكل لتر gl^{-1}.

الحل

$A=\varepsilon cl$

$c = A/\varepsilon l = 2x\ 10000\ x\ 1 = 2\ x10^{-4}\quad mol\ l^{-1}$

حيث c التركيز مول / لتر

وحيث إن الكتلة الجزيئية النسبية = 110

فيمكن التعبير عن التركيز كالآتي:

$2\ x\ 110\ x\ 10^{-4} = 2.2\ x\ 10^{-2}\ gl^{-1}$

مثال(4):

الجدول المبين يحتوي على سمك الخلية والنفاذية في المائة T% ، أوجد قيمة شدة الامتصاص (absorbance)، وارسم العلاقة بينها وبين سمك العينة.

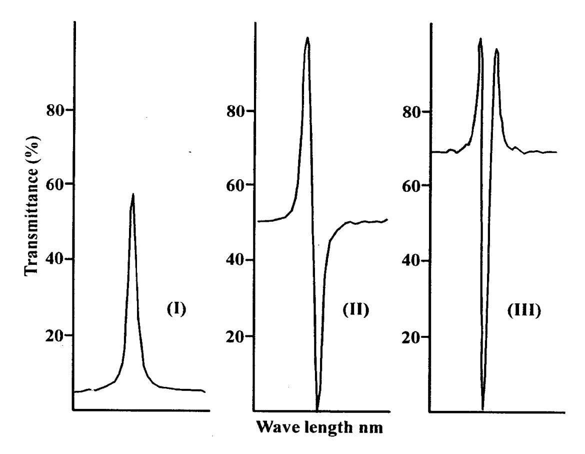
السمك	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
النفاذية %	0	50	25	12.5	6.25	3.125
$T=\frac{1}{I_o}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{50}{100}$	$\frac{25}{100}$	$\frac{12.5}{100}$	$\frac{6.25}{100}$	$\frac{3.125}{100}$
$\frac{1}{T}$	1	2	4	8	16	32

الحل :

العلاقة خطية وتحقق قانون بير.

4:4 الاشتقاق وفصل الأشرطة المتراكبة
Derivative and Deconvolution

تستخدم طريقة الاشتقاق في حالة الأطياف المعقدة وخصوصًا في حالة دراسة أطياف المخاليط حيث تتراكب أشرطة امتصاص المكونات المختلفة للخليط والقريبة جدًا من بعضها لتكون شريطًا واحدًا عريضًا. لذلك تستخدم المشتقة الأولى لفصل الأشرطة المتراكبة. يوضح الشكل (60) الطيف الذي تسجله معظم أجهزة الطيف ويمكن تمثيل هذا الطيف بشكل آخر وذلك بتسجيل مشتقة المنحنى الطيفي. وتعرف مشتقة المنحنى بأنها ميل هذا المنحنى عند نقطة معينة، وطبقًا لحساب التفاضل تكون مشتقة المنحنى الطيفي هي $dA/d\lambda$ حيث A الامتصاصية. ويكون الطيف المسجل للمشتقة عبارة عن علاقة بين الميل $dA/d\lambda$ و λ والمشتقة الأولى (First derivation) للطيف الأصلي (Original) موضحة بالشكل (60).



شكل (60) : الاشتقاق الأول والثاني لطيف معقد.

بالرغم من أن الطيف المشتق يبدو معقدا إلا أن له مميزات عديدة عن الطيف المسجل مباشرة. وأول هذه المميزات أنه يوضح بدقة مركز قمة كل امتصاص، حيث يكون مركز الامتصاص في الطيف الأصلي أفقي، أي أن $\frac{dA}{d\lambda} = 0$، ويعرف المركز بتقاطع المنحنى المشتق مع المحور السيني. وميزة أخرى تتعلق بأسباب التجهيز حيث يكون من الأفضل دائما حساب شدة امتصاص الشريط من المنحنى المشتق وليس من المنحنى المسجل مباشرة. في الطيف العادي نرسم العلاقة بين الامتصاصية **Absorbance** والطول الموجي، أما في حالة الاشتقاق نرسم العلاقة بين معدل تغير الامتصاصية $\frac{dA}{d\lambda}$ والطول الموجي λ .

يمكن كذلك حساب ورسم المشتقة الثانية **(Second derivative)** للمنحنى وهذه تزيد من حدة الأشرطة وفصل الأشرطة المتراكبة كما في الشكل **(60)**.

المشتقة $dA / d\lambda$ عند أي نقطة هي مقياس لمعدل تغير **A** بالنسبة للطول الموجي λ أو ميل المنحنى عند هذه النقطة. وحساب الطيف المشتق من الامتصاصية عند قيم من λ تفصلها مسافات متساوية يمكن الحصول عليه من حساب الفرق بين الامتصاصية عند أطوال موجية متجاورة. طيف المشتقة الأولى تظهر قمة عندما يصل الميل المتجه إلي أعلى فى الطيف الأصلي إلي أقصى قيمة، ويظهر قاع **Trough** عندما يصل الميل المتجه إلي أسفل فى الطيف الأصلي إلي قيمة عظمى وتكون قيمة المشتقة صفرا عند أي قمة فى الطيف الأصلي. ويظهر طيف المشتقة الثانية $\frac{d^2A}{d\lambda^2}$ قمما وقيعانا تقابل نقط ذات أقصى انحناء فى الطيف الأصلي، وعلى وجه الخصوص تظهر قاع مقابل كل قمة فى الطيف الأصلي.

تستخدم طريقة فصل الأشرطة المتراكبة لتحليل الأشرطة العريضة إلى أشرطة ضيقة وبذلك يمكن تمييز ملامح الأشرطة القريبة جدا من بعضها، علما بأن هذه الطريقة لا تستلزم تغيير قوة تحليل الجهاز وإنما تحتاج إلى زيادة القدرة على اشتقاق الأشرطة **differentiation**.

5:4 بعض تطبيقات الأشعة فوق البنفسجية
Some Applications of UV Spectroscopy

1- تعيين قوة الرابطة الهيدروجينية
Determination of Hydrogen Bond Strength

ذكرنا فى الفصل الثاني أن ترابط جزيئات المذيب بجزيئات المذاب خلال الرابطة الهيدروجينية يؤثر تأثيرا قويا على الخصائص الطيفية للمذاب. وقد وضحنا حين ذاك أن الطول الموجي λ_{max} للانتقال $n\text{-}\pi^*$ لمركبات الكربونيل يعتمد على نوع المذيب. فمثلا عند إذابة مركبات كربونيل فى مذيب قطبي مثل الماء، تتكون رابطة هيدروجينية بين المذيب وإلكترونات n لأكسجين الكربونيل. مثل هذا الترابط يقلل طاقة المدار n فى الحالة الأرضية بمقدار يكافئ قوة الرابطة الهيدروجينية. من ناحية أخرى فإن جزيئات الأسيتون فى محلول الهيكسان (مذيب غير قطبي) تكون رابطة هيدروجينية مع جزيئات المذيب سواء فى الحالة الأرضية أو فى الحالة المثارة. نفرض أن طاقة الحالة الأرضية للأسيتون هي E_{g1} وطاقة الحالة المثارة له هي E_{e1}، تكون طاقة الإثارة أو طاقة الأشعة فوق البنفسجية الممتصة هي:

$$\Delta E_1 = E_{e1} - E_{g1}$$

أما إذا تمت القياسات فى مذيب قطبي مثل الماء تكون هذه الطاقة هي

$$\Delta E_2 = E_{e2} - E_{g2}$$

وسوف تكون E_{g2} أقل من E_{g1} بمقدار يكافئ تقريبا درجة الترابط الهيدروجيني لجزيئات الأسيتون مع الماء فى الحالة الأرضية و $E_{e1} = E_{e2}$ لعدم وجود ترابط هيدروجيني مع الحالة المثارة، وعلى ذلك الأساس فإن $\Delta E_2 > \Delta E_1$، والزيادة فى الطاقة مطلوبة لكي يتم الانتقال $n\text{-}\pi^*$ عند إذابة الأسيتون فى الماء أكثر من إذابته فى الهيكسان.

فى حالة الانتقالات $\pi\text{-}\pi^*$ فى مركبات الكربونيل فى المذيبات القطبية تتكون رابطة هيدروجينية مع الحالة المثارة. فى المذيبات القطبية يميل هذا الترابط الهيدروجيني إلي خفض طاقة الحالة المثارة والانتقال $\pi\text{-}\pi^*$، وهذا لا يحدث فى حالة المذيبات غير القطبية. ونتيجة

لهذا الانخفاض فى طاقة الحالة المثارة، تحدث إزاحة حمراء للأشرطة والانتقالات *π- π كلما زادت قطبية المذيب. وقد استخدمت هذه الإزاحة الناتجة عن المذيبات القطبية فى تعيين قوة الرابطة الهيدروجينية.

-2 دراسة التفاعلات الكيميائية

Study of chemical Reactions

تستخدم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية على نطاق واسع فى تعيين معدل الثوابت، ثوابت الاتزان، ثوابت تفكك الحامض – القاعدة للتفاعلات الكيميائية، والمعلومات عن هذا النوع من الثوابت تفيد كثيرا فى دراسة التركيب أو ميكانيكية التفاعل للمركبات العضوية.

أ– ثابت تفكك الحمض–القاعدة

Acid-Base Dissociation Constant

يمكن وصف تفكك الحامض HB فى الماء بالمعادلة التالية حيث B^- هي القاعدة الخاصة به

$$HB + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B^-$$

قاعدة تأثير الكتلة تعطى حالة الاتزان التالية:

$$Ka = c_{H3O} \cdot \frac{CB^-}{c_{HB}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لهذه المعادلة نحصل على:

$$-\log Ka = -\log c_{H30^+} - \frac{\log c_{\overline{B}}}{c_{HB}}$$

$$PK_a = PH + \frac{\log c_{HB}}{c_{\overline{B}}}$$

فى حالة تحقيق قانون بير–لامبرت يمكن أن يحل

$$\frac{A - A_{B^-}}{A_{HB} - A}$$

محل

$$\frac{c_{HB}}{c_{\bar{B}}}$$

حيث A هي امتصاصية الخليط فى حالة الاتزان.

من ذلك نحصل على:

$$PKa = PH + \log \frac{A - A_{\bar{B}}}{A_{HB} - A}$$

يمكن الحصول على معادلة مشابهة فى حالة القاعدة

$$H_2O + B \rightleftarrows HB^+ + OH^-$$

$$PKa = PH + \log \frac{A_B - A}{A - A_{HB^+}}$$

ويمكن حساب الثوابت PK وتعيينها لعديد من قيم PH القريبة من PK_a.

ب- ثوابت المعدل Rate Constants

يستخدم طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أيضا لمتابعة التفاعل للمواد التي تمتص فى هذه المنطقة لتعيين المعدل الذي يظهر أو يختفي عنده شريط امتصاص معين أثناء التفاعل. وهذه الطريقة تتطلب أن يسجل المطياف بصفة مستمرة تركيز المجموعات الماصة كدالة للوقت، مع تثبيت الطول الموجي عند القيمة المطلوبة ويكون التسجيل بمعدل ثابت.

ج- ثابت الاتزان Equilibrium Constant

تستخدم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أيضا لتعيين ثوابت الاتزان للعديد من التفاعلات. الطريقة المستخدمة تشبه الطريقة المستخدمة لتعيين ثوابت المعدل السابقة.

6:4 مجالات التحليل بمطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
Scope of Analysis by UV/Vis Spectrometer

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تعتبر من أهم الوسائل واسعة الاستخدام فى مجال التحاليل الكيميائية والبيولوجية. وقد تطورت هذه المطيافية فى الوقت الحاضر بفضل استخدامات الحاسبات الإلكترونية وكواشف نظام الوصلة الثنائية الفوتونية الخطية فى المطياف. وتستخدم هذه المطيافية فى الصناعة، والمستشفيات ومعامل البحوث ... إلخ، ونذكر على سبيل المثال مجالات التحاليل التالية:

تحاليل الكيمياء الحيوية	**Biochemical Analysis**
فحوصات الإنزيمات	**Enzymatic Assays**
تحاليل الأدوية	**Pharmaceutical Analysis**
فحوصات المناعة	**Immuno Assays**
تحاليل الفيتامينات	**Vitamin Analysis**
الكشف عن العناصر الشحيحة	**Trace Metal Detection**

هذا بالإضافة إلي التحاليل القديمة والتي مازالت تستخدم حتى الآن مثل اختبار الألوان وقياسها **Colour Tests and Colour Measurements** والتحاليل الفوتومترية **Photometric Analysis**.

التطبيقات فى مجال الكيمياء الحيوية **Biochemical Analysis**

تلعب مطيافية **UV/Vis** دورا مهما في دراسة المنتجات الطبيعية من المصادر النباتية والحيوانية. وقد شملت هذه الدراسات العديد من المنتجات الطبيعية مثل :

- الكاروتينويدات **Carotenoids** والمواد المرتبطة بها.
- الأحماض الأمينية والبروتينات و الإنزيمات.
- المركبات الحلقية غير المتجانسة وتشمل الأحماض النووية.
- البورفيرينات وصبغات الصفراء والسيتوكرومات.
- الفيتامينات وبعض المضادات الحيوية والمواد الطبية.

وقد استخدم مطياف Vis/UV لتصنيف التركيبات الكيميائية للمركبات التي غالبا ما تختلف فقط فى موضع الرابطة الزوجية كربون – كربون أو مجموعة الكربونيل ويمكن أيضا بواسطة هذه المطيافية كشف الأطوال الموجية التي يحدث عندها الامتصاص القوى من معرفة المجموعات الكيميائية المكونة للجزيء. وبالرغم من أنه يوجد لمعظم المنتجات الطبيعية النقية أطياف Vis/UV مميزة لها، فليس من السهل دائما استخدام هذه المطيافية للتعرف على هذه المنتجات عندما تكون فى مخاليط معقدة. على أي حال، تحليل مكونات معينة فى المخاليط المعقدة يمكن أن يتم بالفحوصات الإنزيمية. هذه الفحوصات تكون غالبا مبنية على قياس زيادة أو نقص فى امتصاصية (NAD) Nicotinamide-Adenine-Dinucleotide عند 340 نانومتر (طريقة UV) أو NADH (الشكل المختزل له يمكن تأكسده فى وجود ملح رباعي الزوليم Tetra Zolium Salt) ليعطى صبغة ملونة (طريقة قياس اللون). وقد تطورت فحوصات الإنزيم من هذا النوع من المواد مثل الأحماض الأمينية والهيدروكربونات والأحماض العضوية.

نشرح فيما يلى الطريقة المعتادة لتعيين الجلوكوز فى الدم:

تستخدم الطريقة الطيفية لتعيين السكر وعلى وجه الخصوص الجلوكوز فى دم المرضى الذين يعانون من السكر وأيضا لتعيين السكر فى الصناعات الغذائية. وبالرغم من أن طرق معايرة المحاليل كانت تستخدم فى البداية إلا أن طرق قياس اللون قد تطورت منذ 1920م، وتطبق الطرق الطيفية لقياس الألوان الناتجة منذ الأربعينات 1940م وهذه الطرق الأولى تعتمد على قدرة الجلوكوز على اختزال CU (II) أو محاليل سيانيد الحديد Ferricyanide مع إضافة كواشف للنظام لإنتاج معقدات ذات ألوان مميزة مع CU (I) المختزل ونواتج سيانيد الحديد. وحتى الوقت الحاضر فإن الطريقة الحديثة لتعيين الجلوكوز فى عينات الدم مبنية على قياس الفقد فى شدة اللون الأصفر للكاشف سيانيد الحديد باستخدام مقياس اللون الكهروضوئى المزود بخلية التدفق. على أي حال طرق الاختزال هذه معرضة لأخطاء ناتجة من وجود نوعيات مختزلة أخرى مثل جلوتاثيون Glutathione فى الدم. وكواشف الإنزيم محددة أكثر بكثير ويمكن تصميمها لكي تكون ناتجًا ملونًا.

تمـــــارين

تمرين (1):

أ- ما هي العلاقة بين قيم الطول الموجي بالنانومتر والعدد الموجي بوحدات cm^{-1}؟

ب- ما هي العلاقة بين قيم الطول الموجي بوحدات cm^{-1} والتردد بوحدات هرتز (أو S^{-1})؟

تمرين (2):

ضوء فوق بنفسجي طوله الموجي 300 نانومتر أوجد:

أ- التردد المقابل للطول الموجي.

ب- كمية الطاقة التي يمتصها جزيء واحد عندما يسقط عليه هذا الضوء.

ج- كمية الطاقة التى يمتصها مول واحد من المادة.

تمرين (3):

ما المقصود بالمصطلحات التالية:

الكروموفور- الأكسوكروم - الإزاحة الزرقاء - النظام الحلقي المتجانس والنظام الحلقي غير المتجانس - التركيب الدقيق.

تمرين (4):

بين تأثير المذيبات القطبية وغير القطبية على الانتقالين $\pi-\pi^*$ ، $n-\pi^*$.

تمرين (5):

رتب طاقة الانتقالات التالية من الأكبر الى الأقل $n-\pi^*$ ، $\sigma-\pi^*$ ، $\sigma-\sigma^*$ ، $\pi-\pi^*$.

تمرين (6):

فسر لماذا يحدث الانتقال $\pi-\pi^*$ فى البيوتادين عند أطوال موجية أعلى من تلك الأطوال الموجية اللازمة للانتقال $\pi-\pi^*$ فى حالة الأنيلين.

تمرين (7):

صنف من القائمة (2) القيم المناسبة لكل من λ_{max}، ε_{max}، لكل نظام فى القائمة (1). وفسر الإزاحة الملحوظة بالنسبة λ_{max}= 255 nm، ε_{max} = $23 m^2 mol^{-1}$ للبنزين بدلالة الخواص الإلكترونية للأكسوكروم.

القائمة (1) الأنظمة الماصة

أ- محلول مائى فى الأمين.

ب- المحلول (أ) مع إضافة 0.01M حمض هيدروكلوريك HCl

ج- محلول مائي من الفينول.

د- المحلول ب مضاف إليه 0.01M هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

القائمة (2) خصائص الامتصاص

ε_{max}	λ_{max}	
20	255	i
140	270	ii
130	280	iii
230	290	iv

تمرين (8):

وضح الفرق بين الأطياف الإلكترونية للمركب

P-Dialkylamino Benzoic Acid في المذيبات التالية:

ε_{max}	λ_{max}	
20600	277 nm	1- إيثيل إيثر
19000	288 nm	2- إيثانول
970	270 nm	3- حمض الهيدروكلوريك

تمرين (9):

تظهر فى طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب عضوي فى محلول الإيثانول امتصاص عند 232nm ويظهر هذا الشريط لنفس المركب فى محلول حمض الهيدروكلوريك HCL عند طول موجي مختلف فهل تتوقع أن يكون شريط الامتصاص فى المحلول الحمضي عند طول موجي أطول أو أقصر مقارنة بطوله الموجي فى الإيثانول. اذكر السبب.

تمرين (10):

تظهر الأشرطة عند 232 nm, 217 nm, 177 nm فى أطياف الدايئينات التالية:

$CH_3\ CH_2\ CH = CH_2$ و

بين أى من هذه الأشرطة تقابل كل من هذه الدايئينات.



المراجع

1- أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء.
تأليف أ.د. محمد عبد القادر محرم.
الناشر دار النشر للجامعات (1999).

2- أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان
تأليف أ.د. محمد عبد القادر محرم – أ.د. سميرة محمد ربيع.
الناشر دار النشر للجامعات (2002).

3. B. H. Bransden and C. J. Joachain., Physics of Atoms and Molecules., John Wily&Sons.inc. New York (1988).

4. G. M. Barrow., Introduction to Molecular Spectroscopy., McGraw-Hill (1962).

5. D. L. Pavia, G.M.Lampman and G.S.Kriz., Introduction to Spectroscopy.,W.B.Saunders Company Philadelphia (1979).

6. W. Kemp., Organic Spectroscopy,3rd Edition(1991).

7. T. YA. Paperno, V. P. Pozdnyakov, A. A. Smirnova and L. M. Elagin., Mir Rublishers(1979).

8. R. P. Bauman., Absorption Spectroscopy., John Wily & Sons. inc. New York (1962).

9. R. S. Sokolova and E. V. Belkova., Opt. Spectrosc. 30.303 (1970).

10. E. Sawicki, T. W. Winfield and C. R. Sawicki., Microchem. J. 115,294 (1970).

11. T. YA. Paperno, V. P. Pozdnyakov, A. A. Smirnova and L. M. Elagin., Phisico-Chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry., Moscow (1979).

12. Ronald C. Denney and Roy Sinclair., John Wily & Sons. inc. New York (1996).

Constants الثوابت الأساسية

$C = 3x\ 10^8$ m/s	سرعة الضوء	Velocity of light
$Mu = 1.256x10^{-6}\ Hm^{-1}$	نفاذية الفراغ	Permeability of space
$E = 8.85x\ 10^{-12}\ Fm^{-1}$	سماحية الفراغ	Permitivity of space
$G = 6.67x10^{-11}\ Nm^2/Kg$	ثابت الجاذبية	Gravitational constant
$K = 1.38x10^{-23}$ J/K	ثابت بولتزمان	Boltzman constant
$-e = -1.602x10^{-19}$ C	شحنة الإلكترون	Electron charge
$m_e = 9.11x10^{-31}$ Kg	كتلة الإلكترون	Electron mass
$m_p = 1.675x10^{-27}$Kg	كتلة البروتون	Proton mass
$R_H = 1.1x10^7$ /m	ثابت رايدبرج	Rydberg constant
$h = 6.626x10^{-34}$ Js	ثابت بلانك	Planks constant
$N = 6.02x10^{23}\ mol^{-1}$	عدد أفوجادرو	Avogadro's number
$R = 8.314JK^{-1}mol^{-1}$	ثابت الغاز للجرام الجزيء	Gas constant
$a.m.u. = 1.66x10^{-27}$KJ	وحدة الكتلة الذرية	Atomic mass unit

كسور ومضاعفات الوحدات

المعاملات	البادئة	الرمز
10^{-1}	**Deci**	**d**
10^{-2}	**Centi**	**C**
10^{-3}	**mili**	**m**
10^{-6}	**micro**	**u**
10^{-9}	**nano**	**n**
10^{-12}	**pico**	**p**
10^{-15}	**femto**	**f**
10^{-18}	**atto**	**a**
10	deka	da
10^{2}	hecto	h
10^{3}	kilo	k
10^{6}	mega	M
10^{9}	giga	G
10^{12}	tetra	T
10^{15}	peta	P
10^{18}	exa	E

DICTIONARY

- A -

Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorbance	امتصاصية
Absorption	امتصاص
Absorption band	شريط الامتصاص
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Absorptivity	معامل الامتصاص
Acid	حامض
Adsorption	امتزاز
Alifatic	أليفاتي
Alkane	ألكانات
Alkene	ألكينات
Alkyl	ألكاينات
Alternating	متناوب
Alternator	متناوب
Amorphous	غير متبلور(أمورفي)
Amplifier	المضخم
Amplitude	السعة
Amplitude of vibration	سعة الذبذبة
Analyser	محلل
Analysis	تحليل
Anharmonic oscillator	مهتز لا توافقي
Anharmonicity	لا توافق

Anion	أيون سالب
Anisotropy	متباين الخواص الضوئية
Aperture numerical	الاتساع العددي
Apparent	ظاهري
Aromatic	عطري(أروماتي)
Asymmetry	لاتماثلي
Atom	ذرة
Atomic number	العدد الذرى
Attenuated total reflection	الانعكاس الكلى الموهن
Attenuation	توهين
Attenuator	موهن
automatic controller	منظم أوتوماتيكي
auxochrome	مجموعة تساعد على اللون
Avogadro's number	عدد أفوجادرو

- B -

Band	شريط(نطاق)
Band Head	رأس الشريط
Band spectrum	الطيف الشريطي
Barrier	حاجز
Base	قاعدة
Bathochromic Shift	إزاحة حمراء
Beam of light	حزمة ضوئية
Bending	انحناء
Birefringence	انكسار مزدوج
Bond	رابطة
Bound electron	إلكترون مقيد
Broad	عريض

- C -

Cation	أيون موجب
Cell	خلية
Chain	سلسلة
Characteristics	خصائص
Charge	شحنة
Charge carrier	حاملة الشحنات
Chromophore	حاملات اللون
Circular	دائرى
Coefficient	معامل
Coherent	مترابط
Cohesion	تماسك
Collimator	مجمع
Comparison spectrum	طيف المقارنة
Complex	معقد
Compound	مركب
Compressible	قابل للانضغاط
Concept	مفهوم
Conduction	توصيل
Configuration	تناسق(أو هيئة)
Conformation	التركيب البنائى(أو الترتيب)
Conjugation	اقتران(تبادل الروابط الزوجية)
Covalent bond	رابطة تساهمية
Crystalline material	مادة متبلورة

- D -

Data	بيانات
Decay	انحلال
Deconvolution	فك المطويات
Definition	تعريف
Deformation	تشوه
Density	كثافة
Derivative	مشتق
Destruction	هدم
Detection	كشف
Detector	كاشف
Deviation	انحراف
Dichroism	الامتصاص الانتقائي
Dielectric	عازل
Dielectric constant	ثابت العزل
Diffraction	حيود
Diffuse	انتشار
Dilution	تخفيف
Dimension	أبعاد
Diode	وصلة ثنائية (دايود)
Dipole	ثنائي القطب
Dipole moment	عزم ذي القطبين
Disc	قرص
Discharge Tube	أنابيب تفريغ

Dispersion	تفريق
Dispersing Device	وحدة تفريق
Displacement	إزاحة
Dissociation	تفكك
Dissolve	يذيب
Distortion	تشويه
Distribution	توزيع
Donor	مانح
Doublet	ثنائية

- E -

Electro magnetic spectrum	طيف كهرومغناطيسي
Electromagnetic waves	موجات كهرومغناطيسية
Electron	إلكترون
Electron shell	قشرة إلكترونية
Electron spin	لف(غزل) الإلكترون
Electron transition	انتقال إلكتروني
Electronic band spectra	أطياف الشرائط الإلكترونية
Electrostatic induction	حث كهروستاتيكى
Elongation	استطالة
Emission	انبعاث
Emulsion	مستحلب
Energy	طاقة
Energy levels	مستويات الطاقة
Enlarged	مكبر
Evaporation	تبخير

Excited	مستثار
Experiment	تجربة

- F -

Factor	عامل
Falling	ساقط
Fiber Optics	ألياف بصرية
Field of plane mirror	مجال مرآة مستوية
Filament	فتيل
Film	غشاء
Filter	مرشح
Fluid	مائع
Fine	دقيق
Fixed axis of rotation	محور ثابت للدوران
Fluorescence	تفسفر
Force	قوة
Force constant	ثابت القوة
Free radicals	شق حر
Free vibration	ذبذبات حرة
Frequency	تردد
Fundamental	أساسي

- G -

Gas	غاز
Grain	حبة
Grating	محزوز

- H -

Half	نصف
Half band width	عرض نصف الشريط
Heavy hydrogen	هيدروجين ثقيل
Homogeneous	متجانس
Humidity	رطوبة
Hyper fine spectrum	طيف فائق الدقة
Hypsochromic shift	إزاحة زرقاء

- I -

Impurity	شائبة
Incidence	سقوط
Incident light	ضوء ساقط
Index of refraction	معامل الانكسار
Indicator	دليل
Inert gas	غاز خامل
Infra-red	تحت الحمراء
Intensity	شدة
Interaction	تفاعل
Interference	تداخل
Invisible	غيرمرئى
Isotropic	موحد الخواص

- J -

Joule	جول
Junction	وصلة

- K -

Kilocalorie	كيلو سعر
Kilogram	كيلوجرام

- L -

Lamp	مصباح
Laser beam	شعاع ليزري
Lattice	شبيكة
Length	طول
Level	مستوى
Line spectrum	طيف خطى
Linkage	ارتباط
Luminescence	اشعاع ضوئى

- M -

Machine	آلة
Magnification	تكبير – تضخيم
Magnitude	مقدار
Mass	كتلة
Matter	مادة
Mechanism	ميكانيكية(آلية)
Medium	وسط
Membrane	غشاء
Metallic bond	رابطة فلزية
Method	طريقة
Microscope	مجهر
Microscopic	مجهري
Microwave	موجات دقيقة

Migration of ions	هجرة الأيونات
Millimicron	مللي ميكرون
Mineralogy	علم المعادن
Mirror	مرآة
Miscibility	امتزاجية
Mixture	مخلوط
Mobility	تحركية
Moderator	ملطف
Modification	تعديل
Modulus	معامل
Molecule	جزىء
Monochromatic	وحيد اللون
Monochromatic light	ضوء أحادى اللون
Monovalent	أحادى التكافؤ
Motion	حركة
Multi Mode Fiber	ليفة متعددة النمط

- N -

Near	قريب
Negative	سالب
Neutral	متعادل
Neutral molecule	جزيء متعادل
Non-polar	لاقطبى
Normal spectrum	طيف عادى
Nuclear	نووي
Nuclear energy	طاقة نووية

Nuclear reaction	تفاعل نووى
Nuclei	نوى
Nucleus	نواة

- O -

Object	شيء(جسم)
Ohm	أوم
Opacity	عتامة
Opaque	معتم
Open circuit	دائرة مفتوحة
Optical path	مسار الضوء
Orbit	مدار
Orbital	مدارى
Orbital electron	إلكترون مدارى
Order	ترتيب(رتبة)
Original	أصلى
Oscillator	متذبذب(مهتز)
Oscillation	ذبذبة(اهتزازة)
Out of plane	خارج المستوى
Output	ناتج
Overlapping	تراكب
Overtones	توافقيات

- P -

Parallel ray	شعاع متوازي
Partial	جزئي
Particle	جسيم
Perfect	مثالي

Period	دورة
Permeability	نفاذية
Phase	طور
Phase change	تحول طوري
Phenomenon	ظاهرة
Photo Capacitance Array	منظومة المكثفات الفوتونية
Photomultiplier	المضاعف الفوتونى
Piston	مكبس
Plane mirror	مرآة مستوية
Phosphorescence	تفلور
Plane of vibration	مستوى الاهتزاز
Plank constant	ثابت بلانك
Plutonium	بلوتونيوم
Point source	مصدر نقطي
Polar	قطبي
Polar molecule	جزيء قطبى
Polar solvent	مذيب قطبى
Pole	قطب
Pole strength	قوة القطب
Polished	مصقول
Positive pole	قطب موجب
Potential	جهد
Potential diagram	حاجز الجهد
Pressure	ضغط
Primary	أولى

Prism	منشور
Probable error	خطأ محتمل
Propagation of light	انتشار الضوء
Pulse	نبضة
Pump	مضخة
Pure spectrum	طيف نقى

- Q -

Qualitative	وصفى
Quanta	كمات
Quantitative	كميّ
Quantization	تكمية (تكميم)
Quantized	مكماة
Quantum number	أعداد كمية

- R -

Radiation	إشعاع
Random	عشوائي
Rare earth element	عناصر الأرض
Recorder	مسجل
Reduced mass	الكتلة المختزلة
Refractive index	معامل انكسار
Region	منطقة
Resolution	تحليل
Resolving force	قوة التحليل
Resonance	رنين
Restoring force	القوة المرجعة
Rigid	متماسك

Rocking vibration	ذبذبة التمايل
Rotation	دوران
Rotatoı	دوار

- S -

Saturated	مشبع
Single Mode Fibers	ألياف نمط مفرد
Specular Reflectance	انعكاس منظاري
Standing Wave	موجة موقوفة

- T -

Torsion	التواء
Transfer	انتقال (تحويل)
Transmission	نفاذية

- U -

Unsaturation	غير مشبع

- V -

Value	قيمة
Vibration	تذبذب
Viscous	لزج
Viscosity	لزوجة

كتب للمؤلف

1- أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء.
دار النشر للجامعات (1999).

2- أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان.
دار النشر للجامعات (2002).

3- أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.
دار النشر للجامعات (2003).